

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
27 septembre 2007 (27.09.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2007/107541 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

**B32B 17/06** (2006.01) **C01B 33/32** (2006.01)  
**C03C 27/12** (2006.01) **C09D 1/02** (2006.01)  
**C09K 21/02** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2007/052576

(22) Date de dépôt international : 19 mars 2007 (19.03.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

06111412.0 20 mars 2006 (20.03.2006) EP

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :

**GLAVERBEL** [BE/BE]; Chaussée de La Hulpe, 166,  
B-1170 Bruxelles (BE).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **GOELFF, Pierre** [BE/BE]; GLAVERBEL - Centre R & D, Rue de l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE).

(74) Mandataire : **LE VAGUERESE, Sylvain**; GLAVERBEL

- Centre R & D, Department Intellectual Property, Rue de l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE).

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

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

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

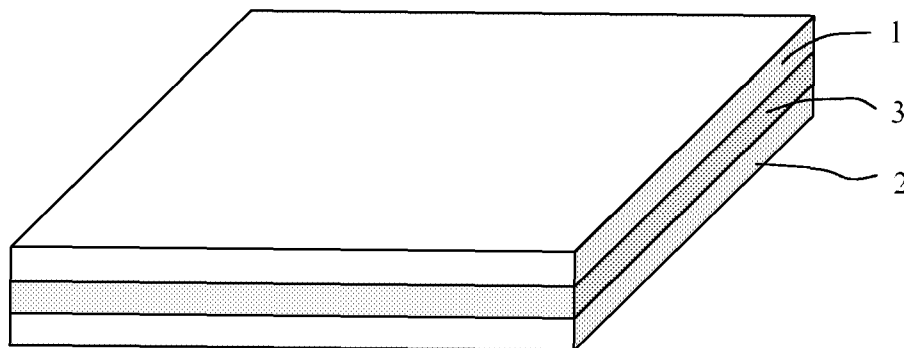
**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: FIRE-RESISTANT GLAZING

(54) Titre : VITRAGE ANTI-FEU



(57) Abstract: The present invention relates to fire-resistant glazing. According to the invention, the transparent fire-resistant glazing comprises at least one intumescent layer of a hydrated alkali metal silicate between two glass sheets, the composition resulting in this layer, obtained without drying, comprising the use of an aqueous suspension of colloidal silica in an amount such that the silica introduced with this suspension is not less than 25% of the total silica in the intumescent layer and the silica/alkali metal oxide molar ratio is less than 4.

(57) Abrégé : La présente invention concerne les vitrages anti-feu. Les vitrages anti-feu transparents selon l'invention comprennent au moins une couche intumescente de silicate alcalin hydraté entre deux feuilles de verre, la composition conduisant à cette couche obtenue sans séchage, comprenant l'utilisation d'une suspension aqueuse de silice colloïdale en quantité telle, que la silice introduite avec cette suspension n'est pas inférieure à 25% de la silice totale dans la couche intumescente et que le rapport molaire Silice/oxyde alcalin est inférieur à 4.



WO 2007/107541 A1



---

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

## Vitrage anti-feu

La présente invention concerne les vitrages anti-feu comprenant au moins une couche d'un silicate alcalin hydraté entre deux feuilles de verre, couche de silicate dont l'exposition au feu engendre la formation d'une mousse opaque qui s'oppose à la transmission des radiations et maintient les  
5 feuilles de verre auxquelles la ou les couches de silicate alcalin sont associées.

L'utilisation des silicates alcalins hydratés dans la fabrication des vitrages anti-feu s'effectue traditionnellement selon deux modes distincts. Le plus usuel comporte le séchage partiel d'une solution jusqu'à obtention d'une couche ou d'un film dont la teneur en  
10 eau est relativement faible, de 20 à 25% environ. Selon l'autre mode le silicate est sous forme d'un gel présentant une forte teneur en eau de l'ordre de 50%.

Ces deux types de produits diffèrent par leur composition, et par leurs propriétés.

15 Dans le deuxième mode de production selon les techniques antérieures, la formation du produit intumescent est obtenue par l'addition de produits qualifiés de "durcisseurs" ou "d'agents de réticulation" ("curing") aux solutions de silicates alcalins. Ces qualificatifs désignent de façon générique des produits qui favorisent la  
20 formation de polysilicates réticulés. Ils sont choisis soigneusement, de sorte qu'après leur addition à la solution de silicates alcalins, la composition durcit dans un temps relativement bref sans qu'il soit nécessaire de procéder à un séchage.

Pour ces produits, la composition avec ses additifs est le plus souvent coulée avant durcissement entre deux feuilles de verre délimitant un espace clos. Un joint situé à la périphérie des feuilles de verre les associe de façon étanche et maintient la composition pendant son durcissement.

Les deux modes de préparation indiqués ci-dessus montrent à l'expérience des variations sensibles dans les propriétés obtenues pour des compositions élémentaires supposées identiques. Les raisons de ces variations ne sont pas parfaitement élucidées. Les études menées par les inventeurs en suivant de façon continue les paramètres permettant de déterminer les espèces en présence, montrent une évolution complexe de celles-ci au cours du processus d'élaboration des compositions. Cette évolution apparaît sensible à la nature des matières premières de départ. En particulier les silicates alcalins industriels, à même composition élémentaire, ne conduisent pas à des propriétés constantes. Il semble que la nature ou la structure des silicates alcalins présents dans ces solutions soit susceptible d'évoluer notamment en raison de ce que l'on peut qualifier de "maturation". La nature exacte de cette évolution n'est pas établie. Une hypothèse est que ces silicates alcalins, dans les conditions qui sont celles de mise en œuvre, s'associent sous forme de colloïdes dont les éléments sont plus ou moins volumineux en fonction du mode de préparation.

Quoiqu'il en soit, il est important de souligner que l'usage de solutions de silicates industriels sans précautions particulières, ne permet pas de garantir une qualité constante des produits obtenus à partir de ceux-ci.

L'invention propose de former des vitrages comprenant au moins une couche intumescence de silicate alcalin hydraté entre deux feuilles de verre, la composition conduisant sans séchage à cette couche comprenant l'utilisation d'une suspension aqueuse de silice colloïdale

en quantité telle que la silice introduite avec cette suspension n'est pas inférieure à 25% de l'ensemble de la silice présente dans la composition finale. De façon préférée la quantité de silice colloïdale introduite représente au moins 35% de la silice totale présente dans le matériau  
5 de la couche intumescence, et de façon particulièrement préférée au moins 40%. Cette proportion peut s'élever à 60% ou plus.

Contrairement aux techniques antérieures dans lesquelles toute l'attention était portée sur le choix de la solution de silicate, selon l'invention c'est la formation des colloïdes constituant la composition  
10 finale qui est déterminante. Et si l'utilisation de solutions de silicates industrielles reste, pour partie au moins, intéressante en raison de leur coût relativement peu élevé, lorsque ces solutions font partie des matières premières, il apparaît nécessaire de bien maîtriser les conditions de leur mise en œuvre. Il est aussi possible de remplacer, au  
15 moins en partie, les solutions de silicates alcalins industrielles par des compositions préparées à partir de produits spécifiquement choisis. Pour ceux-ci on préfère l'utilisation d'hydroxyde alcalin et de silice en suspension colloïdale aqueuse.

Lorsque le choix est fait néanmoins d'utiliser parmi les  
20 matières premières une solution industrielle de silicate alcalin, selon l'invention une part seulement de la silice provient de cette solution de silicate. En pratique cette part n'est pas supérieure à 60% et de préférence pas supérieure à 50%. Toute la silice peut même selon l'invention provenir de suspensions de silice colloïdale. Si le coût en est  
25 un peu plus élevé, les caractéristiques de ces produits étant parfaitement contrôlables, la régularité des propriétés obtenues en est beaucoup améliorée.

Bien entendu, il est possible de combiner pour une part variable la présence de silice provenant de solutions de silicates

industrielles et celle de silice provenant de suspensions colloïdales, dans les limites indiquées ci-dessus.

Par ailleurs lorsque la part des silicates industriels est telle que la teneur en alcalins de ces silicates n'est plus suffisante pour  
5 atteindre les rapports  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  dont il est traité plus loin, il est nécessaire d'en ajouter une quantité correspondante. Cet ajout d'alcalin est réalisé selon l'invention sous forme d'hydroxyde du ou des alcalins présents. L'hydroxyde utilisé est soit sous forme de solution concentrée, soit même sous forme de pastilles d'hydroxyde hydraté afin d'introduire  
10 dans la composition une quantité aussi limitée que possible d'eau.

Qu'il s'agisse de solutions de silicates industrielles ou d'une solution ad hoc obtenue en combinant des suspensions de silice colloïdale et des hydroxydes alcalins ou encore d'une composition mixte faisant intervenir des silicates industriels et le produit de la  
15 combinaison indiquée ci-dessus, cette composition à tous les stades de sa préparation doit permettre un stockage sans risque de prise en masse. La stabilité dépend de diverses conditions. Ces conditions concernent à la fois la teneur en eau, les proportions de silice et d'alcalins et aussi la température. Ces conditions rendent compte  
20 d'exigences contraires.

D'une part pour éviter le séchage de la composition finale utilisée pour constituer la couche intumescence il est nécessaire de limiter la teneur en eau à tous les stades de la préparation et donc celle des différents constituants.

25 On sait d'autre part que la solubilité des silicates alcalins dépend du rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ . Plus ce rapport est élevé plus la solubilité est faible ou, plus précisément, plus la teneur en eau doit être élevée pour prévenir la formation de gel au cours du processus de préparation.

Ce sont ces raisons qui font que les solutions de silicates industrielles sont d'autant plus riches en eau que le rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  est plus élevé. Ainsi pour les silicates de sodium hydratés industriels, la teneur en eau est de l'ordre de 65% pour un rapport molaire de 3,3, de  
5 45% pour un rapport qui n'est que 2.

L'adjonction de suspension de silice colloïdale introduit aussi nécessairement une certaine teneur en eau. Les suspensions de silice colloïdales disponibles dans le commerce ne renferment pas plus de 50% en poids de silice le reste étant de l'eau.

10 Pour parvenir simultanément aux conditions exposées plus loin de rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  relativement élevé, et de teneur en eau il apparaît nécessaire de procéder soit avec des silicates industriels à faible rapport molaire et faible teneur en eau, et d'ajouter une forte proportion de silice colloïdale concentrée, soit de constituer ces  
15 compositions à partir suspension de silice colloïdale et de solutions d'hydroxyde alcalin concentrées ou même sous forme de pastilles, ou encore de procéder en combinant ces deux façons.

Eventuellement selon l'invention il est aussi possible d'ajuster la teneur en eau des solutions de silicates industrielles de  
20 façon limitée, par exemple par une opération d'évaporation sous vide pour réduire la teneur en eau initiale de ces compositions.

La formation des compositions selon l'invention est commandée par les caractéristiques des couches intumescents qu'il s'agit de préparer. Dans ce sens la composition doit présenter de  
25 préférence un caractère suffisamment réfractaire pour avoir un bon comportement au feu. Ce caractère exprimé par le rapport atomique  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ , détermine la  $T_g$  de la mousse formée par réaction au feu du matériau constituant la couche. Plus le rapport est élevé, plus la  $T_g$  l'est

également, autrement dit, plus haute est la température à laquelle la mousse se ramollit.

Inversement les silicates alcalins présentant les rapports molaires les plus élevés ne sont stables, c'est à dire restent liquides, que  
5 pour des solutions contenant une forte proportion d'eau. Si la présence d'eau, quelle que soit la forme sous laquelle elle est présente dans le matériau intumescent, est un élément important dans les mécanismes mis en œuvre dans les épreuves au feu, les propriétés des vitrages fabriqués et leur permanence dans le temps nécessite de limiter la  
10 teneur en eau.

Les produits selon l'invention présentent avantageusement un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  compris entre 3 et 4, de préférence entre 3,5 et 3,9, et de façon plus particulièrement préférée entre 3,6 et 3,9.

Quelle que soit sa forme dans le matériau intumescent,  
15 l'eau représente une teneur avantageusement comprise entre 40 et 55% en poids, de préférence de 44 à 50% et de façon particulièrement préférée de 46 à 48%.

De préférence selon l'invention les alcalins entrant dans la composition des matériaux intumescents sont soit le potassium soit le  
20 sodium soit encore un mélange des deux dans des proportions variables. On préfère cependant les silicates de potassium. Ces derniers, pour un rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  identique présente une  $T_g$  de mousse plus élevée que celle des silicates de sodium. Leur utilisation favorise donc les propriétés anti-feu. Par ailleurs les produits sont recherchés pour  
25 leur transparence. Les produits à base de silicates de potassium, particulièrement ceux formés de façon synthétique par réaction de silice colloïdale avec l'hydroxyde de potassium, restent bien transparents quelle que soit la teneur en eau par rapport au comportement analogue

des silicates de sodium. Les possibilités de mise en œuvre sont donc plus étendues avec les silicates de potassium.

Il est possible également selon l'invention d'utiliser des mélanges de silicate de potassium et de sodium. Les mélanges en question conduisent cependant à des Tg moins élevées que celles observées pour les silicates de potassium. Le mélange pour des proportions équivalentes de silicate de potassium et de sodium peut même conduire à une Tg inférieure à celle des deux silicates utilisés individuellement, le mélange constituant ce qui peut être assimilé à une forme d'eutectique.

Les compositions des matériaux intumescents peuvent encore renfermer des additifs connus pour améliorer leurs propriétés qu'il s'agisse de la tenue au feu, de la résistance au vieillissement ou de leurs propriétés mécaniques.

Traditionnellement l'adjonction dans la composition de glycérine ou d'un polyol, notamment d'éthylène glycol, est utilisée pour améliorer les caractéristiques mécaniques des couches intumescents en leur conférant un certain supplément de plasticité. La teneur de ces adjuvants dans le matériau intumescent ne dépasse pas 10% en poids, et de préférence reste égale ou inférieure à 5%. La limitation de leur teneur est faite en particulier pour tenir compte de ce que la présence de ces produits de nature organique, peut avoir une incidence défavorable sur le comportement au feu lorsque cette teneur est trop élevée.

Des agents modifiant la composition du matériau de type siloxanes, tels que les TEOS (tétraméthyl siloxane) ou MTEOS (méthyl triéthyl siloxane) ou encore le DMDES (diméthyl diéthyl silane), peuvent aussi être utilisés pour améliorer notamment les qualités

mécaniques des vitrages. Leur incorporation dans le matériau ne dépasse pas 3% en poids.

D'autres types d'additifs ont encore été proposés, et parmi ceux-ci divers agents tensioactifs qui favorisent le mouillage des feuilles de verre avec lesquelles la composition intumescence de silicate alcalin est en contact.

Le développement de mousses bien régulières est aussi favorisé par la présence de matériau tels que l'urée ou les amines comme le TMAH (tétraméthyl hydroxy amine). Ces composants ne représentent pas de préférence plus de 1% en poids de la couche intumescence.

Dans les modes de préparations il est important de contrôler la température des compositions. A différents stades la concentration en silicates alcalins est telle qu'une élévation significative de la température peut conduire à une rapide prise en masse qui interdirait la mise en œuvre ultérieure. Les réactions des différents constituants silice colloïdale, silicates alcalins industriels et hydroxyde alcalin, sont très exothermiques. Il est donc utile de procéder au refroidissement de ces compositions au cours de leur constitution.

Le contrôle de la température est particulièrement nécessaire lorsque tous les composants sont réunis. A ce stade la composition ne reste fluide sur de longues périodes qu'en procédant à sa réfrigération. A moins de 5°C, les compositions peuvent rester fluides pendant plusieurs jours, alors qu'à la température de 20°C, ces compositions prennent en masse rapidement, et qu'au-dessus de 50°C cette prise en masse est pratiquement instantanée.

La constitution de la composition complète passe avantageusement par des étapes intermédiaires au cours desquelles la composition n'est pas ou est moins sensible à l'accroissement de

température. Une façon de procéder est notamment de conserver le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  pas trop élevé jusqu'à une addition finale de silice colloïdale. Le cas échéant l'apport de silice colloïdale est réalisé entièrement lors de cette dernière étape.

- 5                    Dans tous les cas, la composition doit demeurer fluide suffisamment longtemps pour permettre d'opérer les traitements suivant la réunion des différents constituants, comme le dégazage qui peut être nécessaire pour éliminer les bulles introduites au cours du mélange de ces constituants. La préparation est conduite avantageusement de sorte  
10                    que la viscosité reste suffisamment faible pendant un temps qui n'est pas inférieur à 120mn.

- Les vitrages anti-feu selon l'invention sont constitués comme indiqué précédemment en coulant la composition finale soit sur une feuille de verre maintenue horizontale et comportant à sa  
15                    périphérie un cordon de rétention, soit directement entre deux feuilles réunies au moyen de ce même type de cordon formant un espace clos à l'exception d'ouvertures de remplissage. Les cordons traditionnellement utilisés pour ces applications sont notamment des cordons de butyle ou de silicones.

- 20                    Pour procéder commodément à ces opérations, la composition coulée est avantageusement choisie de telle sorte que sa viscosité ne soit pas supérieure à 500mPa.s.

- Une application particulièrement intéressante des vitrages selon l'invention est la constitution de hublots de marine. Les hublots  
25                    anti-feu sont traditionnellement constitués d'un vitrage double, le vitrage anti-feu étant tourné vers l'intérieur. L'utilisation de matériaux intumescents présentant d'une part une  $T_g$  élevée, et d'autre part d'une épaisseur relativement importante, permet d'éviter l'usage de multiples couches intumescents associées aux feuilles de verre correspondantes.

En conséquence pour une même efficacité les vitrages en question peuvent être relativement plus légers et moins encombrants. Mais surtout la formation directement des vitrages aux dimensions d'utilisation, formation qui est rendue possible par l'introduction du matériau intumescent par coulée, permet la mise en œuvre de feuilles de verre trempées. Les hublots réglementairement doivent en effet être constitués de feuilles trempées. Les couches séchées directement sur des feuilles de verre nécessitent une découpe ultérieure pour l'élimination des bords. Ces vitrages dont la couche est séchée ne peuvent donc être utilisés, la trempe interdisant toute découpe ultérieure.

La production des vitrages selon l'invention est représentée de façon schématique aux figures annexées dans lesquelles:

- la figure 1 est une vue en perspective d'un vitrage anti-feu élémentaire;
- la figure 2 est un diagramme d'un mode de production de vitrages selon l'invention;
- la figure 3 est un diagramme d'un autre mode de production de vitrages selon l'invention
- la figure 4a, 4b, 4c présentent des vitrages doubles typiques qui peuvent être réalisés selon l'invention.

L'élément de base des vitrages anti-feu transparents est constitué d'une couche intumescence 3, prise entre deux feuilles de verre 1 et 2. Les feuilles de verre sont comme représentées monolithiques ou le cas échéant constituées d'un ensemble feuilleté incluant une feuille intercalaire par exemple de type polyvinylbutyral.

Sur la base de cet élément les vitrages anti-feu commercialisés sont développés notamment en associant dans un

même ensemble plusieurs couches intumescents et plusieurs feuilles de verre, identiques ou différentes selon l'usage envisagé.

Le mode de préparation des couches obtenues par séchage implique une épaisseur réduite pour ne pas accroître de façon excessive le temps de séchage. Celui-ci croît de manière significative avec l'épaisseur de la couche, si bien que pour maintenir ce temps dans des limites industriellement acceptables en pratique les couches produites ne dépassent pas 1 à 2mm. S'il est possible de superposer plusieurs de ces couches il reste cependant que le processus complet conduisant à la formation des ensembles épais devient vite inexploitable de manière économique.

En offrant une composition de matériau intumescent qui peut être coulée avant sa prise en masse, l'invention permet de produire des couches dont l'épaisseur n'est pas limitée par le mode de production de celles-ci. L'épaisseur est fixée par exemple par la distance séparant deux feuilles de verre entre lesquelles la composition est introduite pendant le temps séparant la formation de la composition de la prise en masse.

Certaines applications nécessitent ou sont avantageusement mises en œuvre avec des couches intumescents d'épaisseurs très supérieures à celles des couches obtenues par séchage. Ces épaisseurs peuvent atteindre 8, 10 ou même 12mm et plus. Le choix d'épaisseurs plus importantes, constitue notamment une alternative possible aux vitrages constitués de multiples couches intumescents séparées par autant de feuilles de verre. De tels ensembles sont mis en œuvre pour des vitrages devant offrir des résistances particulièrement élevées à l'épreuve au feu. Il est connu dans ce sens par exemple des vitrages comportant 5 feuilles de verre associées à 4 couches intumescents. Mais des vitrages très spéciaux peuvent comprendre encore plus de feuilles. Ces ensembles sont

nécessairement très épais et très pesants. La mise en œuvre de l'invention peut constituer une alternative avantageuse à ces vitrages complexes.

Si l'emploi des compositions intumescents selon  
5 l'invention est envisagé par coulage dans l'espace séparant deux feuilles de verre, cet emploi n'est pas exclusif d'autres types de mise en œuvre. En particulier la composition peut être coulée sur une feuille horizontale, comportant à sa périphérie un cordon retenant la solution. L'application d'une deuxième feuille de verre étant effectuée  
10 ultérieurement, le cas échéant après prise en masse du matériau intumescent. L'assemblage dans ce cas peut être conduit comme pour les couches obtenues par séchage, au moyen d'un calandrage et/ou passage en étuve.

La figure 2 présente de façon schématique les différentes  
15 étapes de production d'un vitrage selon l'invention. Ce mode de production comporte la mise en œuvre de silicates alcalins industriels.

La préparation de la composition fait intervenir le mélange d'un silicate alcalin industriel et de silice colloïdale. Dans ce cas particulier, pour parvenir aux compositions répondant notamment aux  
20 conditions de rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ , et de teneur en eau, le choix est d'utiliser de préférence un silicate présentant un rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  relativement élevé et dont la teneur en eau est préalablement réduite par exemple par évaporation sous vide, soit de partir d'un silicate dont le rapport est moins élevé, mais contenant en conséquence moins  
25 d'eau. Dans les deux cas il est souhaitable d'ajouter la suspension de silice colloïdale la plus concentrée possible pour limiter l'introduction d'eau. Les suspensions commerciales de silice s'établissent avantageusement à une teneur de l'ordre de 50% de silice pour les plus concentrées.

Les proportions relatives de solution de silicate, d'une part et de silice colloïdale d'autre part, sont dictées par les produits de base utilisés pour les préparer. Il s'agit tout en accroissant le rapport molaire du mélange dans le même temps d'aboutir à une solution aussi riche en matière sèche que possible. S'il paraît préférable de partir d'une solution de silicate à faible teneur en eau, comme indiqué ci-dessus, cela conduit à un rapport molaire relativement bas et par suite à la nécessité d'ajouter une quantité importante de silice colloïdale et inversement, mais la silice en suspension introduisant une quantité d'eau qui n'est pas inférieure à environ 50% de la masse ajoutée, on voit que l'optimisation ne permet pas des variations très importantes pour conserver les produits mélangés dans une teneur en eau aussi faible que l'on souhaite. Dans tous les cas l'apport de silice à ces compositions de silicates industriels est relativement important. Il ne peut être inférieur à 25% de la silice totale de la composition finale.

Le mélange est effectué sous agitation pour bien homogénéiser la composition comme représenté en 4. La composition est dégazée pour éliminer les gaz dissous et les bulles éventuellement présentes après ce mélange. L'élimination peut intervenir en laissant simplement la solution au repos ou par toute technique connue telle que l'utilisation d'ultrasons ou le dégazage sous vide par exemple.

A température ambiante ordinaire la préparation reste fluide pendant plusieurs heures. C'est pendant cette période que la composition peut être coulée dans le volume délimité par deux feuilles de verre et un cordon d'étanchéité situé à leur périphérie, comme représenté en 5.

La composition intumescence est stable à environ 4°C. Réfrigérée, elle peut être conservée plusieurs jours sans prendre en masse. A l'inverse une élévation significative de la température favorise

une prise en masse rapide. A 50°C, la composition est figée après quelques minutes.

Pour préparer les solutions en question il est aussi possible de ne pas introduire de solution de silicates alcalins industriels, mais de  
5 partir de suspension de silice colloïdale et d'hydroxyde alcalin. Le diagramme de la figure 3 illustre cette voie. Le diagramme présente la formation de silicate à partir de suspension colloïdale de silice d'une part et d'hydroxyde alcalin d'autre part.

L'hydroxyde alcalin est soit sous forme de solution soit au  
10 moins en partie sous forme de pastilles solides pour limiter le plus possible la teneur en eau du mélange. Les concentrations des solutions d'hydroxyde peuvent être relativement élevées. La teneur en oxydes métalliques atteint 42% en solution et au moins 71% en pastilles.

La reproductibilité des compositions, et la régularité des  
15 propriétés des produits obtenus sont d'autant mieux assurées que la préparation des compositions évite l'usage de solutions de silicates industriels. Les silicates industriels commercialisés montrent une certaine irrégularité dans leur comportement pour les mêmes compositions élémentaires apparentes. Néanmoins pour des raisons  
20 d'économie, il peut être utile de conserver la mise en œuvre au moins partielle de silicates alcalins industriels pour la production de ces compositions. Cette variante est indiquée en pointillé sur cette même figure.

Que le silicate soit entièrement ou partiellement formé par  
25 réaction de suspension de silice avec l'hydroxyde alcalin, le mélange réalisé noté 6, doit répondre aux conditions de rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  et teneur en eau indiqués précédemment. Comme précédemment également, la composition finale 7, est obtenue par l'addition de suspension de silice. La composition ainsi réalisée est utilisable comme

précédemment notamment en versant dans l'espace délimité par deux feuilles de verre et les joints situés à la périphérie de ces feuilles.

Les figures 4a, 4b, 4c illustrent divers modes de mise en œuvre de vitrage selon l'invention.

5                   La figure 4a présente un vitrage double comprenant en plus du vitrage anti-feu une feuille de verre 8 distante de ce vitrage l'espace 9 entre ces deux ensembles pouvant être ou non rempli d'un gaz utilisé pour ces propriété d'isolation thermique tel que l'argon. Les faces des feuilles tournées vers cet espace peuvent aussi être revêtues  
10 de manière connue en soi par des couches minces notamment destinées à faire obstacle aux rayons infrarouges. Des couches connues sont notamment des couches à base d'oxydes, oxyde d'étain éventuellement dopé, oxyde d'indium et d'étain etc.

La figure 4b est analogue à la précédente. La feuille 8 est  
15 cette fois feuilletée et composée de deux feuilles de verre réunies au moyen d'une feuille intercalaire 10, typiquement de PVB (polyvinylbutyral). L'avantage de la présence de cet ensemble feuilleté est de conférer une résistance mécanique propre à ce type de produit. En outre la présence de la feuille intercalaire constitue un puissant filtre  
20 pour les rayons ultraviolets. La couche intumescence est ainsi protégée contre tout risque de vieillissement indésirable lié à l'exposition à ces UV.

Si l'utilisation de composition "coulables" permet d'accroître l'épaisseur des couches intumescences, il est possible  
25 néanmoins de fractionner la couche, ce qui permet le cas échéant de renforcer encore les caractéristiques anti-feu. La figure 4c présente un vitrage double comportant une partie anti-feu constituée de deux couches intumescences 11, 12 séparées par une feuille de verre supplémentaire.

Ces exemples ne sont en aucune façon limitatifs. Il en est de même des exemples suivants de modes de préparation des compositions des couches intumescentes selon l'invention.

Divers vitrages selon l'invention sont soumis à l'épreuve au feu normalisée EN 1364-1.

Les vitrages testés sont de dimensions 500x500mm. Les deux feuilles de verre trempé (140MPa) ont une épaisseur de 6mm. La composition intumescente est coulée entre les feuilles en une épaisseur de 6mm. Les feuilles sont maintenues à distance au moyen d'un écarteur en acier recouverte de cordons de butyle. Les feuilles sont également collées à leur périphérie au moyen d'une colle silicone.

Dans tous ces essais la composition intumescente présente un rapport  $\text{SiO}_2/\text{oxyde alcalin}$  de 3,8. Les compositions sont obtenues soit en incorporant des silicates industriels dédiés (K60) soit des silicates formés par réaction de silice colloïdale et d'hydroxyde de potassium sous forme de solution à 53% ou de pastilles à 85,6%, par plusieurs étapes intermédiaires (SI 1, SI 2, SI 3).

Les compositions apparentes en poids du silicate industriel et de la silice colloïdale (CLX) sont les suivantes:

20

|     | $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ | $\text{SiO}_2$ % | $\text{K}_2\text{O}$ % | $\text{Na}_2\text{O}$ % | Eau % | EG |
|-----|-----------------------------------|------------------|------------------------|-------------------------|-------|----|
| K60 | 1,44                              | 29,0             | 31,0                   | 0,3                     | 39,7  |    |
| CLX |                                   | 45,0             |                        | 0,2                     | 47,8  | 7  |

Les quatre compositions (A,B,C,D) sont obtenues avec les composants en proportions pondérales et conduisent aux compositions présentant les caractéristiques apparentes figurant dans le tableau suivant.

25

|      | Source K     |       | Si additionnel |       | EG    | Eau   | Compos intermédiaires (SI) ou finales |       |       |
|------|--------------|-------|----------------|-------|-------|-------|---------------------------------------|-------|-------|
|      | type         | parts | type           | parts | parts | parts | SiO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> O    | Eau   | EG    |
| SI 1 | KOH<br>53%   | 109,2 | CLX            | 100   |       |       | 1,4                                   | 52,1% | 3,11  |
| SI 2 | KOH<br>85,6% | 52,3  | SI 1           | 209,2 |       |       | 0,82                                  | 47,3% | 2,49% |
| SI 3 | SI 2         | 261,5 | CLX            | 77,3  |       |       | 1,44                                  | 47,5% | 3,40% |
| A    | K60          | 93,6  | CLX            | 100   | 2,33  | 25    | 3,80                                  | 50,0% | 4,00% |
| B    | K60          | 93,6  | CLXS           | 100   | 1,96  | 16    | 3,80                                  | 48,0% | 4,00% |
| C    | SI 1         | 209,2 | CLX            | 166,0 |       |       | 3,80                                  | 50,4% | 4,61  |
| D    | SI 3         | 338,8 | CLX            | 294,3 |       |       | 3,80                                  | 47,8% | 4,92% |

Les compositions A et B incorporent des silicates industriels dédiés, les compositions C et D n'en incorporent pas et sont formées progressivement par des compositions intermédiaires, la dernière étape étant l'addition finale de silice.

- 5 L'éthylène glycol est introduit avec la silice colloïdale commerciale. Son action dans ces compositions à ces concentrations est peu significative sur les propriétés anti-feu.

- 10 Suivant la norme les vitrages ainsi constitués sont considérés du point de vue de l'étanchéité (E) d'une part et de leur rôle isolant d'autre part (EI). Les quatre vitrages montrent une étanchéité qui dépasse les 120 minutes. Le test d'isolation est respectivement : A 36mn, B 39mn, C 30mn, D 32mn. Les différences sont relativement peu sensibles entre les produits obtenus selon les deux modes de production sur les propriétés anti-feu constatées.

- 15 Les produits selon l'invention ont par ailleurs été essayés pour déterminer leur qualités optiques et le vieillissement de ces qualités à différentes épreuves. Ces produits initialement sont bien transparents. Ils ne présentent pas de voile ("haze"). Ils ne comportent pas non plus de bulles.

- 20 Ils sont soumis à un vieillissement accéléré à 80°C et ne présentent pas de voile après 21 jours d'exposition correspondant à une utilisation de 10 ans dans les conditions normales d'utilisation à

température ordinaire. De même au test de vieillissement à 60°C sous rayonnement UV (Q-Pannel) on ne décèle pas l'apparition de bulles après 1000 heures d'exposition. Les produits sont donc bien stables dans le temps.

- 5                    La prolongation de ces épreuves jusqu'à l'apparition d'un voile montre par ailleurs de manière surprenante que pour un même rapport molaire l'apparition d'un voile se produit d'autant plus tard que la concentration en eau est plus importante, contrairement à ce que l'on observe habituellement dans le cas des gels séchés.

## REVENDICATIONS

1. Vitrage anti-feu transparent comprenant au moins une couche intumescence de silicate alcalin hydraté entre deux feuilles de verre, la composition conduisant à cette couche obtenue sans séchage, comprenant l'utilisation d'une suspension aqueuse de silice colloïdale en quantité telle, que la silice introduite avec cette suspension n'est pas inférieure à 25% de la silice totale dans la couche intumescence.

2. Vitrage selon la revendication 1 dans lequel la quantité de silice introduite dans la composition sous forme de suspensions aqueuse de silice colloïdale n'est pas inférieure à 35% de la silice totale dans la couche intumescence.

3. Vitrage selon la revendication 1 dans lequel la silice provenant de solutions aqueuses de silicates alcalins industriels n'est pas supérieure à 60% de la totalité de la silice présente dans la couche intumescence.

4. Vitrage selon la revendication 1 dans lequel la silice provenant de solutions aqueuses de silicates alcalins industriels n'est pas supérieure à 50% de la totalité de la silice présente dans la couche intumescence.

5. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition conduisant à la couche intumescence sans séchage est constituée à partir d'une solution aqueuse de silicate alcalin stable à la température ordinaire, dite composition intermédiaire, qui présente un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  au plus égal à 2,5, et à laquelle est ajoutée de la silice colloïdale en suspension aqueuse.

6. Vitrage selon la revendication 5 dans lequel la composition intermédiaire présente un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  de 1,4 à 2.

7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel le matériau constituant la couche intumescence présente un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  d'au moins 3 et inférieur à 4, et une teneur en eau de 40 à 55% en poids.

8. Vitrage selon la revendication 7 dans lequel le rapport molaire du matériau constituant la couche intumescence est d'au moins 3,5 et au plus de 3,9

9. Vitrage selon la revendication 7 dans lequel le rapport molaire du matériau constituant la couche intumescence est d'au moins 3,6 et au plus de 3,9

10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la teneur en eau du matériau constituant la couche intumescence est de 44% à 50% en poids.

11. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la teneur en eau du matériau constituant la couche intumescence est de 46% à 48% en poids.

12. Vitrage selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le matériau constituant la couche intumescence comprend aussi une teneur en glycérine ou en polyol au plus égale à 5% en poids.

13. Vitrage selon la revendication 12 dans lequel le matériau constituant la couche intumescence comprend de l'éthylène glycol à une teneur au plus égale à 5% en poids.

14. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel le matériau constituant la couche intumescence comprend encore des adjuvants aminés.

15. Vitrage selon la revendication 14 dans lequel le matériau constituant la couche intumescence comprend au plus 1% en poids de TMAH.

16. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dont la couche intumescence est prise en masse à partir d'une composition fluide coulée dans l'espace délimité par deux feuilles de verre et un joint situé à la périphérie de ces feuilles, l'ensemble formant une cellule étanche après rebouchage des orifices nécessaires à la coulée et à l'élimination du gaz présent.

17. Vitrage selon la revendication 16 dans lequel la composition coulée entre deux feuilles de verre présente, au moment de la coulée, une viscosité qui n'est pas supérieure à 500mPa.s.

18. Vitrage selon l'une des revendications 16 ou 17 dans lequel la composition coulée, lorsque que tous ses constituants sont rassemblés, présente à la température de 20°C, un temps d'utilisation avant prise en masse qui n'est pas inférieur à 120mn.

19. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition conduisant à la couche intumescence est maintenue sous forme fluide en bloquant le développement des colloïdes qui la constituent, en réfrigérant cette composition de manière que sa température n'excède pas 5°C.

20. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel les feuilles de verre sont en verre trempé.

21. Vitrage selon la revendication précédente entrant dans la composition de vitrages multiples utilisés pour constituer des hublots de navires.

1/3

Fig.1

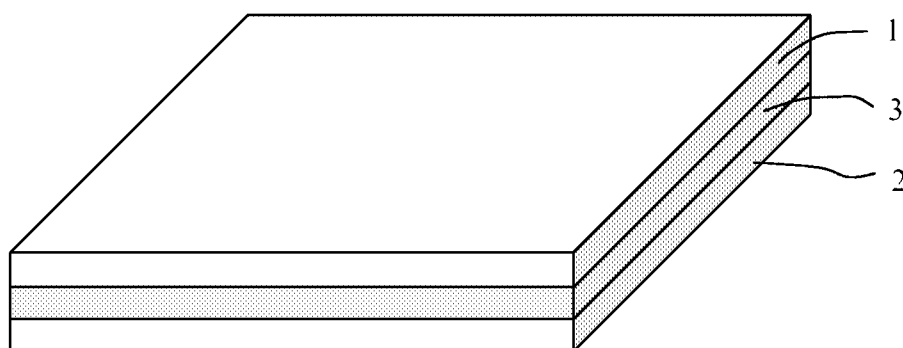
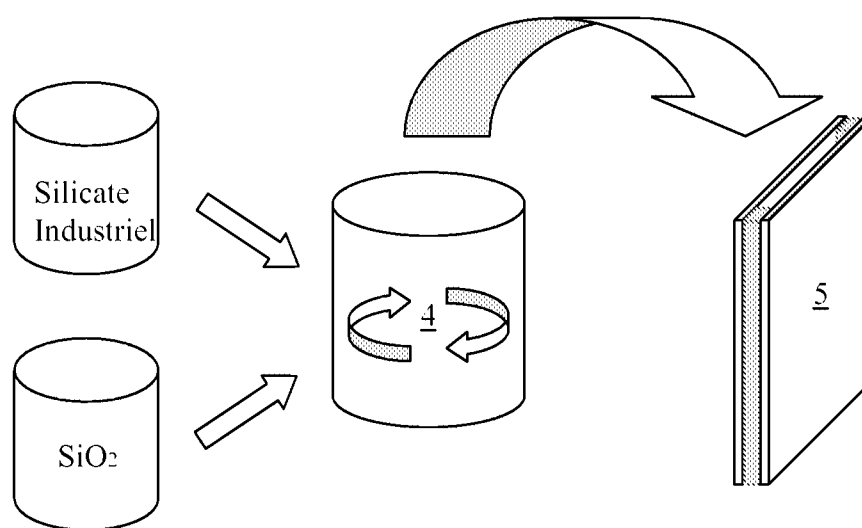


Fig. 2



2/3

Fig. 3

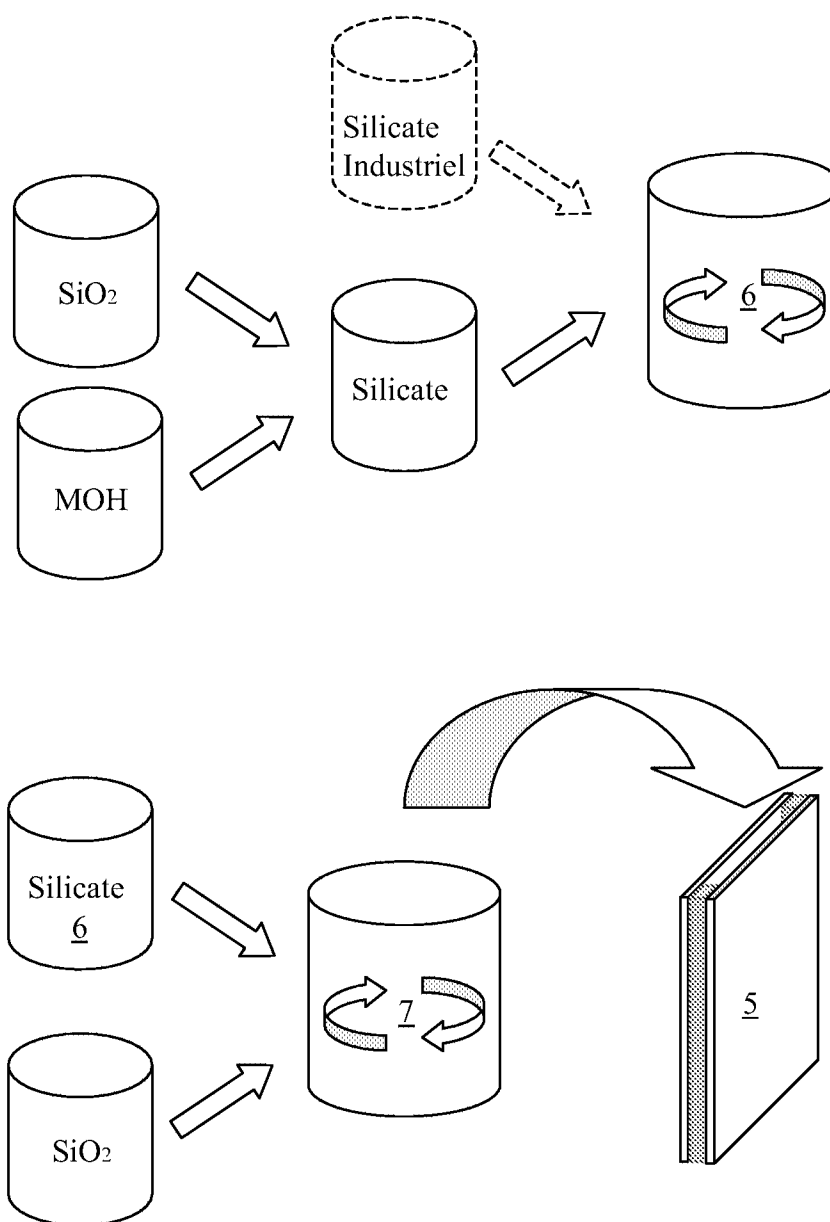


Fig.4a

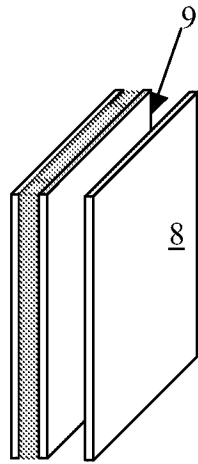


Fig.4b

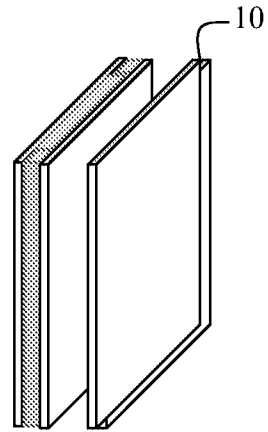
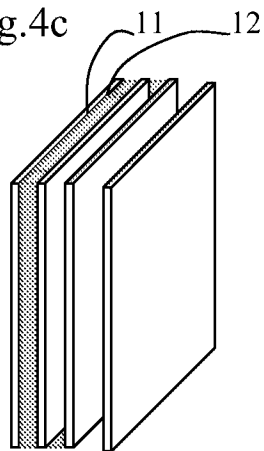


Fig.4c



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/052576

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B32B17/06 C03C27/12 C09K21/02  
ADD. C01B33/32 C09D1/02

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)

B32B C04B C09K C09D C01B

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

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

EP0-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | US 5 565 273 A (EGLI ET AL)<br>15 October 1996 (1996-10-15)<br>examples 1,2<br>claims 1-18<br>-----                                                                                                                                                        | 1-11                  |
| X         | WO 00/50235 A (VETROTECH SAINT-GOBAIN AG;<br>FROMMELT, SIMON; GELDERIE, UDO)<br>31 August 2000 (2000-08-31)<br>page 4, line 21 - page 8, line 1; claims<br>-----                                                                                           | 1-13,16,<br>20        |
| A         | WO 02/100636 A (DOORS & MORE S.R.L;<br>LYAPIN, ALI; MONCHIERI, ALDO; SAI,<br>GIANFRANCO) 19 December 2002 (2002-12-19)<br>page 13, line 9 - page 16, line 20<br>page 18; table 2<br>page 19, line 27 - line 30<br>claims 1,12,18,20,23,27<br>-----<br>-/-- | 1-13,17               |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June 2007

Date of mailing of the international search report

19/06/2007

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Lindner, Thomas

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/052576

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | US 2003/180543 A1 (HOLLAND JOHN RICHARD ET AL) 25 September 2003 (2003-09-25)<br>paragraph [0017]<br>-----                | 5,6                   |
| A         | FR 2 607 491 A (GLAVERBEL)<br>3 June 1988 (1988-06-03)<br>page 1, line 1 - page 6, line 31<br>-----                       | 14,15                 |
| A         | FR 2 407 004 A1 (RESINE ARMEE SA [FR])<br>25 May 1979 (1979-05-25)<br>page 6, line 26 - page 7, line 4; figure 6<br>----- | 21                    |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/052576

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5565273                                | A  | 15-10-1996          | AT 180207 T                | 15-06-1999          |
|                                           |    |                     | AU 4556693 A               | 15-03-1994          |
|                                           |    |                     | CA 2120932 A1              | 03-03-1994          |
|                                           |    |                     | WO 9404355 A1              | 03-03-1994          |
|                                           |    |                     | DE 59309595 D1             | 24-06-1999          |
|                                           |    |                     | DK 620781 T3               | 08-11-1999          |
|                                           |    |                     | EE 3095 B1                 | 15-06-1998          |
|                                           |    |                     | EP 0620781 A1              | 26-10-1994          |
|                                           |    |                     | ES 2133404 T3              | 16-09-1999          |
|                                           |    |                     | FI 941624 A                | 08-04-1994          |
|                                           |    |                     | GR 3030889 T3              | 30-11-1999          |
|                                           |    |                     | JP 7500310 T               | 12-01-1995          |
|                                           |    |                     | JP 3710138 B2              | 26-10-2005          |
|                                           |    |                     | LT 3204 B                  | 27-03-1995          |
|                                           |    |                     | LV 11049 B                 | 20-04-1996          |
| WO 0050235                                | A  | 31-08-2000          | AT 320343 T                | 15-04-2006          |
|                                           |    |                     | CZ 20013088 A3             | 16-10-2002          |
|                                           |    |                     | EP 1161343 A1              | 12-12-2001          |
|                                           |    |                     | JP 2002537211 A            | 05-11-2002          |
|                                           |    |                     | US 2006257668 A1           | 16-11-2006          |
| WO 02100636                               | A  | 19-12-2002          | EP 1399314 A1              | 24-03-2004          |
| US 2003180543                             | A1 | 25-09-2003          | AT 343473 T                | 15-11-2006          |
|                                           |    |                     | AU 784038 B2               | 19-01-2006          |
|                                           |    |                     | AU 4087501 A               | 03-10-2001          |
|                                           |    |                     | BR 0109314 A               | 17-12-2002          |
|                                           |    |                     | CA 2402990 A1              | 27-09-2001          |
|                                           |    |                     | CN 1422210 A               | 04-06-2003          |
|                                           |    |                     | DE 60124083 T2             | 29-03-2007          |
|                                           |    |                     | EP 1274569 A1              | 15-01-2003          |
|                                           |    |                     | WO 0170495 A1              | 27-09-2001          |
|                                           |    |                     | HU 0300026 A2              | 28-06-2003          |
|                                           |    |                     | JP 2003528020 T            | 24-09-2003          |
|                                           |    |                     | MX PA02009048 A            | 12-03-2003          |
|                                           |    |                     | NO 20024447 A              | 04-11-2002          |
|                                           |    |                     | US 2007026242 A1           | 01-02-2007          |
| FR 2607491                                | A  | 03-06-1988          | AT 394519 B                | 27-04-1992          |
|                                           |    |                     | AT 307787 A                | 15-10-1991          |
|                                           |    |                     | AU 592022 B2               | 21-12-1989          |
|                                           |    |                     | AU 8181487 A               | 02-06-1988          |
|                                           |    |                     | BE 1001381 A3              | 17-10-1989          |
|                                           |    |                     | CH 674006 A5               | 30-04-1990          |
|                                           |    |                     | DE 3740330 A1              | 16-06-1988          |
|                                           |    |                     | DK 631787 A                | 02-06-1988          |
|                                           |    |                     | ES 2013326 A6              | 01-05-1990          |
|                                           |    |                     | GB 2199535 A               | 13-07-1988          |
|                                           |    |                     | IT 1211551 B               | 03-11-1989          |
|                                           |    |                     | JP 2553366 B2              | 13-11-1996          |
|                                           |    |                     | JP 63160833 A              | 04-07-1988          |
|                                           |    |                     | LU 86691 A1                | 14-07-1988          |
|                                           |    |                     | NL 8702830 A               | 01-07-1988          |
|                                           |    |                     | NO 874871 A                | 02-06-1988          |
|                                           |    |                     | SE 465268 B                | 19-08-1991          |
|                                           |    |                     | SE 8704764 A               | 02-06-1988          |
|                                           |    |                     | US 4873146 A               | 10-10-1989          |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/052576

Patent document  
cited in search report

Publication  
date

Patent family  
member(s)

Publication  
date

FR 2407004

A1

25-05-1979

NONE

---

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/EP2007/052576

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B32B17/06 C03C27/12 C09K21/02  
ADD. C01B33/32 C09D1/02

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)

B32B C04B C09K C09D C01B

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

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

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                          | no. des revendications visées |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| X          | US 5 565 273 A (EGLI ET AL)<br>15 octobre 1996 (1996-10-15)<br>exemples 1,2<br>revendications 1-18                                                                                                                                                      | 1-11                          |
| X          | WO 00/50235 A (VETROTECH SAINT-GOBAIN AG;<br>FROMMELT, SIMON; GELDERIE, UDO)<br>31 août 2000 (2000-08-31)<br>page 4, ligne 21 - page 8, ligne 1;<br>revendications                                                                                      | 1-13,16,<br>20                |
| A          | WO 02/100636 A (DOORS & MORE S.R.L;<br>LYAPIN, ALI; MONCHIERI, ALDO; SAI,<br>GIANFRANCO) 19 décembre 2002 (2002-12-19)<br>page 13, ligne 9 - page 16, ligne 20<br>page 18; tableau 2<br>page 19, ligne 27 - ligne 30<br>revendications 1,12,18,20,23,27 | 1-13,17                       |
|            | -----<br>-/--                                                                                                                                                                                                                                           |                               |

☒ 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

12 juin 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/06/2007

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Lindner, Thomas

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2007/052576

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents                              | no. des revendications visées |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| A          | US 2003/180543 A1 (HOLLAND JOHN RICHARD ET AL) 25 septembre 2003 (2003-09-25)<br>alinéa [0017]<br>-----                     | 5,6                           |
| A          | FR 2 607 491 A (GLAVERBEL)<br>3 juin 1988 (1988-06-03)<br>page 1, ligne 1 - page 6, ligne 31<br>-----                       | 14,15                         |
| A          | FR 2 407 004 A1 (RESINE ARMEE SA [FR])<br>25 mai 1979 (1979-05-25)<br>page 6, ligne 26 - page 7, ligne 4; figure 6<br>----- | 21                            |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2007/052576

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 5565273                                      | A  | 15-10-1996             | AT 180207 T                             | 15-06-1999             |
|                                                 |    |                        | AU 4556693 A                            | 15-03-1994             |
|                                                 |    |                        | CA 2120932 A1                           | 03-03-1994             |
|                                                 |    |                        | WO 9404355 A1                           | 03-03-1994             |
|                                                 |    |                        | DE 59309595 D1                          | 24-06-1999             |
|                                                 |    |                        | DK 620781 T3                            | 08-11-1999             |
|                                                 |    |                        | EE 3095 B1                              | 15-06-1998             |
|                                                 |    |                        | EP 0620781 A1                           | 26-10-1994             |
|                                                 |    |                        | ES 2133404 T3                           | 16-09-1999             |
|                                                 |    |                        | FI 941624 A                             | 08-04-1994             |
|                                                 |    |                        | GR 3030889 T3                           | 30-11-1999             |
|                                                 |    |                        | JP 7500310 T                            | 12-01-1995             |
|                                                 |    |                        | JP 3710138 B2                           | 26-10-2005             |
|                                                 |    |                        | LT 3204 B                               | 27-03-1995             |
|                                                 |    |                        | LV 11049 B                              | 20-04-1996             |
| WO 0050235                                      | A  | 31-08-2000             | AT 320343 T                             | 15-04-2006             |
|                                                 |    |                        | CZ 20013088 A3                          | 16-10-2002             |
|                                                 |    |                        | EP 1161343 A1                           | 12-12-2001             |
|                                                 |    |                        | JP 2002537211 A                         | 05-11-2002             |
|                                                 |    |                        | US 2006257668 A1                        | 16-11-2006             |
| WO 02100636                                     | A  | 19-12-2002             | EP 1399314 A1                           | 24-03-2004             |
| US 2003180543                                   | A1 | 25-09-2003             | AT 343473 T                             | 15-11-2006             |
|                                                 |    |                        | AU 784038 B2                            | 19-01-2006             |
|                                                 |    |                        | AU 4087501 A                            | 03-10-2001             |
|                                                 |    |                        | BR 0109314 A                            | 17-12-2002             |
|                                                 |    |                        | CA 2402990 A1                           | 27-09-2001             |
|                                                 |    |                        | CN 1422210 A                            | 04-06-2003             |
|                                                 |    |                        | DE 60124083 T2                          | 29-03-2007             |
|                                                 |    |                        | EP 1274569 A1                           | 15-01-2003             |
|                                                 |    |                        | WO 0170495 A1                           | 27-09-2001             |
|                                                 |    |                        | HU 0300026 A2                           | 28-06-2003             |
|                                                 |    |                        | JP 2003528020 T                         | 24-09-2003             |
|                                                 |    |                        | MX PA02009048 A                         | 12-03-2003             |
|                                                 |    |                        | NO 20024447 A                           | 04-11-2002             |
|                                                 |    |                        | US 2007026242 A1                        | 01-02-2007             |
| FR 2607491                                      | A  | 03-06-1988             | AT 394519 B                             | 27-04-1992             |
|                                                 |    |                        | AT 307787 A                             | 15-10-1991             |
|                                                 |    |                        | AU 592022 B2                            | 21-12-1989             |
|                                                 |    |                        | AU 8181487 A                            | 02-06-1988             |
|                                                 |    |                        | BE 1001381 A3                           | 17-10-1989             |
|                                                 |    |                        | CH 674006 A5                            | 30-04-1990             |
|                                                 |    |                        | DE 3740330 A1                           | 16-06-1988             |
|                                                 |    |                        | DK 631787 A                             | 02-06-1988             |
|                                                 |    |                        | ES 2013326 A6                           | 01-05-1990             |
|                                                 |    |                        | GB 2199535 A                            | 13-07-1988             |
|                                                 |    |                        | IT 1211551 B                            | 03-11-1989             |
|                                                 |    |                        | JP 2553366 B2                           | 13-11-1996             |
|                                                 |    |                        | JP 63160833 A                           | 04-07-1988             |
|                                                 |    |                        | LU 86691 A1                             | 14-07-1988             |
|                                                 |    |                        | NL 8702830 A                            | 01-07-1988             |
|                                                 |    |                        | NO 874871 A                             | 02-06-1988             |
|                                                 |    |                        | SE 465268 B                             | 19-08-1991             |
|                                                 |    |                        | SE 8704764 A                            | 02-06-1988             |
|                                                 |    |                        | US 4873146 A                            | 10-10-1989             |

### Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/EP2007/052576

Document brevet cité  
au rapport de recherche

Date de publication

Membre(s) de la  
famille de brevet(s)

Date de publication

FR 2407004

A1

25-05-1979

AUCUN