

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 157 263**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **23 15195**
⑤1 Int Cl⁸ : **B 32 B 17/06 (2024.01), E 06 B 5/16, C 09 K 21/00**

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 **Date de dépôt** : 22.12.23.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 27.06.25 Bulletin 25/26.

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

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demanda(s) d'extension :

⑦1 **Demandaeur(s)** : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société par actions simplifiées — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : GARCIA ANDUJAR Laura, KORUS
Jerome et MATOS Ricardo.

⑦3 **Titulaire(s)** : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société par actions simplifiées.

⑦4 **Mandataire(s)** : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 **Vitrage résistant au feu.**

⑤7 La présente invention concerne un vitrage résistant au feu comprenant deux parois vitrées formant entre elles une cavité, caractérisé en ce que la cavité comprend un hydrogel ayant :

- un taux F inférieur ou égal à 50%, après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=15 minutes, et
- un taux F inférieur ou égal à 100%, après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=45 minutes,
le taux F étant défini par l'équation suivante : $F (\%) = 100 \times [(m_0 - m_t)/m_a]$

où:
m₀ est la masse initiale de l'hydrogel,
m_t est la masse de l'hydrogel après chauffage à 400°C pendant un temps t, et
m_a est la masse initiale d'eau dans l'hydrogel.
Elle concerne en outre un procédé de fabrication d'un tel vitrage.

FR 3 157 263 - A1



Description

Titre de l'invention : Vitrage résistant au feu

- [0001] La présente invention appartient au domaine général de la fabrication des vitrages. Elle concerne plus particulièrement un vitrage résistant au feu comprenant un hydrogel, ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel vitrage. L'invention trouve une application particulièrement avantageuse, bien que nullement limitative, dans le cas d'un vitrage extérieur ou un vitrage intérieur.
- [0002] Les vitrages, tels que les unités de verres isolés (abrégié IGU, pour « Insulated Glazing Units » en anglais), sont très largement utilisés aussi bien dans des applications domestiques que des applications industrielles, et aussi bien en tant que vitrage extérieur que vitrage intérieur.
- [0003] En règle générale, les vitrages ne sont pas bien adaptés aux environnements où un risque d'incendie est présent. Les vitrages souffrent en général d'une mauvaise résistance au feu, notamment en raison de leur sensibilité aux chocs thermiques. Cela pose un véritable problème lorsqu'on considère la sécurité des utilisateurs du bâtiment en cas d'incendie. Par ailleurs, les réglementations de sécurité imposent de plus en plus de contraintes sur la résistance au feu des vitrages utilisés dans certains environnements.
- [0004] La résistance au feu d'un vitrage est généralement déterminée selon trois critères. Un premier critère, noté E, reflète la résistance mécanique, l'étanchéité aux flammes et la capacité à retenir les fumées dans un volume déterminé, par un écran de cantonnement. Le deuxième critère, noté EW, englobe le critère E ainsi que la limitation du rayonnement, évaluée par la mesure du temps pendant lequel le rayonnement émergent de la face non exposée au feu ne dépasse par un certain seuil. Le troisième critère, noté EI, englobe le critère EW ainsi que l'isolation thermique, évaluée par la mesure du temps pendant lequel la température sur la face non exposée au feu ne dépasse pas un certain seuil.
- [0005] De nombreux vitrages résistants au feu sont décrits dans l'art antérieur. On connaît les vitrages comprenant des couches intercalaires à base de silicates, tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP 0951388. Ces vitrages présentent toutefois plusieurs inconvénients, en particulier, leur poids est élevé et leur impact environnemental est fort. En outre, les couches de silicate ont tendance à fluer avec le temps, ce qui provoque une baisse de la transparence. Une amélioration a été apportée en remplaçant la couche de silicates par un hydrogel.
- [0006] En effet, en plus de performances anti-feu améliorées, les vitrages résistants au feu à base d'hydrogel présentent l'avantage d'être plus stable dans le temps, moins coûteux et plus facile à fabriquer.

- [0007] Compte tenu des réglementations de plus en plus strictes, il est nécessaire de développer des vitrages dont les performances anti-feu sont améliorées.
- [0008] Dans ce contexte, les inventeurs ont mis en évidence que les performances anti-feu d'un vitrage à base d'hydrogel pouvaient être améliorées en contrôlant sa capacité de moussage. En effet, lors d'une exposition à un feu, après rupture de la paroi vitrée en contact avec le feu, une expansion de l'hydrogel se produit, et des bulles se forment, libérant ainsi de manière contrôlée l'eau de l'hydrogel sous forme de vapeur. L'énergie thermique absorbée par l'hydrogel au cours de ce phénomène empêche une augmentation de la température, et procure ainsi une protection du côté du vitrage non exposé au feu.
- [0009] Les inventeurs ont observé qu'un hydrogel ayant une faible capacité de moussage perdait trop rapidement l'eau qu'il contient et assurait donc une protection insuffisante ou plus courte en exposition au feu. Il a également été constaté qu'un hydrogel ayant une capacité de moussage trop élevée formaient des bulles de trop grande taille, provoquant une libération plus facile et plus rapide de l'eau qu'il contient ce qui engendre également un temps de protection au feu plus court.
- [0010] Les inventeurs ont démontré que la capacité de moussage de l'hydrogel pouvait être contrôlée au moyen d'un paramètre spécifique.
- [0011] Les inventeurs ont donc cherché à optimiser cette capacité de moussage, tout en veillant à ce que les autres propriétés de l'hydrogel qui contribuent aux performances anti-feu soient maintenues. En particulier, il est avantageux que l'hydrogel présente une tenue mécanique adaptée.
- [0012] Ainsi, il a été démontré que des performances anti-feu optimales étaient atteintes pour un hydrogel ayant :
- [0013] - un taux F inférieur ou égal à 50%, après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=15 minutes, et
- [0014] - un taux F inférieur ou égal à 100%, après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=45 minutes.
- [0015] Le taux F, qui reflète la perte d'eau, est défini par l'équation suivante :
- [0016]
$$F (\%) = 100 \times [(m_0 - m_t)/m_a]$$
- [0017] où :
- [0018] m_0 est la masse initiale de l'hydrogel,
- [0019] m_t est la masse de l'hydrogel après chauffage à 400°C pendant un temps t, et
- [0020] m_a est la masse initiale d'eau dans l'hydrogel.
- [0021] Ainsi, la présente invention concerne un vitrage résistant au feu comprenant une première et une deuxième paroi vitrée formant entre elles une première cavité, dans lequel la première cavité comprend un hydrogel ayant :
- [0022] - un taux F inférieur ou égal à 50%, après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant

t=15 minutes, et

[0023] - un taux F inférieur ou égal à 100%, après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=45 minutes,

[0024] où le taux F est défini par l'équation suivante :

[0025] $F (\%) = 100 \times [(m_0 - m_t)/m_a]$

[0026] où :

[0027] m_0 est la masse initiale de l'hydrogel,

[0028] m_t est la masse de l'hydrogel après chauffage à 400°C pendant un temps t, et

[0029] m_a est la masse initiale d'eau dans l'hydrogel.

[0030] La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un vitrage tel que défini dans la présente demande, comprenant :

[0031] i) la fourniture d'une première et d'une deuxième paroi vitrée,

[0032] ii) la disposition des première et deuxième parois vitrées de sorte à former une première cavité entre elles,

[0033] iii) l'introduction d'une composition gélifiante dans la première cavité, et

[0034] iv) la polymérisation de la composition gélifiante, pour former un hydrogel.

FIGURES

[0035] [Fig.1] : Exemples d'hydrogels avec leur score de moussage.

DESCRIPTION DETAILLEE

Hydrogel

[0036] Le vitrage résistant au feu selon l'invention comprend un hydrogel ayant des caractéristiques particulières conférant au vitrage des propriétés de résistance au feu.

[0037] Tel qu'utilisé dans la présente demande, le terme « hydrogel » désigne un gel hydraté comprenant un réseau polymérique hydrophile. Généralement, un hydrogel est formé par polymérisation, typiquement par chauffage ou irradiation (par exemple, irradiation UV), généralement en présence d'un initiateur ou catalyseur de polymérisation, d'une composition gélifiante comprenant :

[0038] - un composé réticulable capable de former un hydrogel,

[0039] - un ou plusieurs sels,

[0040] - un ou plusieurs agents de réticulation,

[0041] - un véhicule aqueux, et

[0042] - éventuellement un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation (de préférence, un ou plusieurs initiateurs).

[0043] Tel qu'utilisé dans la présente demande, le « composé réticulable capable de former un hydrogel » désigne tout composé ou mélange de composés capable de former le réseau polymérique réticulé de l'hydrogel au cours du durcissement de la composition gélifiante qui le comprend.

- [0044] Le composé réticulable capable de former un hydrogel est typiquement un composé organique.
- [0045] Le composé réticulable capable de former un hydrogel comprend généralement un monomère polymérisable hydrophile (ou un mélange de monomères polymérisables hydrophiles) et/ou un prépolymère hydrophile (ou un mélange de prépolymères hydrophiles).
- [0046] Le monomère polymérisable hydrophile peut être choisi parmi les monomères porteurs d'un groupe ionisable, notamment d'un groupe acide carboxylique, sulfonique, ou phosphorique. Le monomère polymérisable hydrophile peut être choisi parmi les monomères porteurs d'un groupe dérivé pouvant être facilement converti - par exemple par hydrolyse - en acide carboxylique. Des exemples de tels groupes dérivés sont notamment, un ester, un amide, un nitrile, ou un anhydride.
- [0047] Typiquement, le monomère polymérisable hydrophile peut être choisi parmi les monomères vinyliques porteurs d'un groupe ionisable, notamment d'un groupe acide carboxylique, sulfonique, ou phosphorique, ou d'un groupe dérivé pouvant être facilement converti - par exemple par hydrolyse - en acide carboxylique.
- [0048] Le monomère polymérisable hydrophile peut être un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ou d'un groupe dérivé pouvant être facilement converti - par exemple par hydrolyse - en acide carboxylique (tel qu'un ester ou un amide).
- [0049] Avantagement, le monomère polymérisable hydrophile est un monomère de type acrylique ou alkylacrylique (ou un sel de celui-ci, ou un dérivé ester ou amide de celui-ci), notamment un composé de formule (I) : $H_2C=C(R^1)-C(O)-R^2$ (I), où R^1 est un hydrogène, un alkyle, ou $-CH_2CO_2H$, et R^2 est $-OH$, $-O$ -(alkyle), $-NH_2$, $-NH$ (alkyle), ou $-N$ (alkyle)₂, ou un sel de ce composé. Le terme « alkyle » (en tant que tel ou dans les groupes précités le comprenant) renvoie ici de préférence à un alkyle en C1-C5, mieux encore un méthyle ou un éthyle, voire même à un méthyle. Ledit « alkyle », en tant que tel ou dans les groupes précités le comprenant, est éventuellement substitué par un groupe OH , $-N(CH_3)_2$ ou $-N(CH_2-CH_3)_2$. Le sel peut notamment être un sel alcalin, ou alcalino-terreux.
- [0050] Plus préférentiellement, le monomère polymérisable hydrophile est un composé de formule (I) choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le N-éthylacrylamide, le N-éthylméthacrylamide, le N,N-diéthylacrylamide, le N-méthylméthacrylamide, le méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de N,N-diéthylaminoéthyle, l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le N,N-diméthylaminopropylméthacrylamide, le N,N-diméthylaminopropylacrylamide, le méthylolacrylamide, leurs sels et leurs mélanges.

- [0051] Un composé de formule (I) préféré est choisi parmi l'acrylamide, le méthacrylamide, et le méthylolacrylamide.
- [0052] Le monomère polymérisable hydrophile peut être un monomère vinylique porteur d'un groupe sulfonique ou phosphorique. Des exemples de tels monomères sont notamment l'acide vinylsulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinylphosphorique, le (méth)acrylate d'acide phosphorique modifié par l'oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.
- [0053] Avantagusement, le monomère polymérisable hydrophile est un acide carboxylique insaturé (notamment, un acide carboxylique insaturé aliphatique, tel qu'un acide acrylique, méthacrylique ou itaconique) porteur d'un groupe acide sulfonique, où le groupe acide sulfonique est sous forme de sel, ester, amide ou bétaine.
- [0054] Plus particulièrement, le monomère polymérisable hydrophile peut être un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester, ou amide, où ledit groupe est substitué par un groupe acide alkylsulfonique, un ester ou un sel de celui-ci (de préférence, un ester ou un sel, mieux un sel de celui-ci). Un tel monomère peut notamment être de formule (II) :
- [0055] $H_2C=C(R^3)-C(O)-X-R^4-SO_3H$ (II)
- [0056] où :
- [0057] - X est -O- ou -NH-,
- [0058] - R³ est un hydrogène, un alkyle (par exemple, un méthyle ou un éthyle) éventuellement substitué, ou un groupe de formule $-CH_2-C(O)-O-R^4-SO_3^-$, et
- [0059] - R⁴ est un groupe alkylène (par exemple, un alkylène en C1-C5, tel qu'un propylène) éventuellement substitué, un groupe de formule $-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2^+-CH_2-CH_2-CH_2-$ ou $-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2^+-CH_2-CH_2-CH_2-$,
- [0060] ou un sel de celui-ci.
- [0061] Dans certains modes de réalisation, R³ est un hydrogène, un méthyle, un éthyle, un propyle, un isopropyle ou un 2-hydroxypropyle.
- [0062] Dans certains modes de réalisation, R⁴ est $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-$ ou $-C(CH_3)(\text{phényl})-CH_2-$.
- [0063] Les sels de l'acide alkylsulfonique sont notamment des sels de sodium ou de potassium. Les esters de l'acide alkylsulfonique sont notamment des esters méthyliques, éthyliques ou propyliques.
- [0064] Préférentiellement, le monomère polymérisable hydrophile est un composé de formule (II) choisi parmi :
- [0065] - 3-sulfopropylacrylate,
- [0066] - acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique,
- [0067] - acide 2-acrylamido-2-phénylpropanesulfonique,
- [0068] - 3-sulfopropylméthacrylate,

- [0069] - N,N-diméthyl-N- (2-méthacryloxyethyl)-N-(3-sulfopropylammonium) bétaine,
- [0070] - diester 3-sulfopropyl de l'acide itaconique,
- [0071] - leurs mélanges, et
- [0072] - un sel (notamment potassique ou sodique) de ceux-ci.
- [0073] Un composé de formule (II) préféré est choisi parmi l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, un sel de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, et le 3-sulfopropylacrylate.
- [0074] Le composé réticulable capable de former un hydrogel peut être :
- [0075] i) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester ou amide,
- [0076] ii) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester, ou amide, où ledit groupe est substitué par un groupe acide alkylsulfonique, un ester ou un sel de celui-ci, ou
- [0077] - un mélange de ceux-ci.
- [0078] Plus particulièrement, le composé réticulable capable de former un hydrogel peut être un mélange de :
- [0079] i) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ou d'un groupe dérivé pouvant être facilement converti (par exemple par hydrolyse) en acide carboxylique, typiquement un ester ou amide, par exemple un composé de formule (I) tel que décrit ci-dessus ou un sel de celui-ci ; et
- [0080] ii) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester, ou amide, où ledit groupe est substitué par un groupe acide alkylsulfonique, un ester ou un sel de celui-ci (de préférence, un ester ou un sel, mieux un sel de celui-ci), par exemple un composé de formule (II) tel que décrit ci-dessus ou un sel de celui-ci. Il est bien entendu que les monomères i) et ii) sont différents l'un de l'autre. En particulier, le monomère i) n'est pas substitué par un groupe acide alkylsulfonique.
- [0081] Le rapport pondéral de la quantité de monomère i) à la quantité de monomère ii) est avantageusement de 0,01 à 2, de préférence de 0,05 à 1, mieux encore de 0,1 à 0,5, voire même de 0,1 à 0,2.
- [0082] Le monomère polymérisable peut être un éther ou polyéther de sulfonate à base d'alcool allylique, tel que les sels sodiques ou potassiques du 3-(allyloxy)-2-hydroxypropanesulfonate ou du polyéthylène glycol allyl-(3-sulfopropyl)diéther.
- [0083] Dans certains modes de réalisation, le composé réticulable capable de former un hydrogel comprend un ou plusieurs monomères polymérisables hydrophiles ionisables (tels que les monomères acide précités) et un ou plusieurs monomères polymérisables non ionisables.
- [0084] Les prépolymères hydrophiles peuvent être choisis parmi les polymères vinyliques porteurs de groupes ionisables, notamment de groupes acides ionisables. Les pré-

polymères hydrophiles peuvent être des homopolymères ou copolymères. Les pré-polymères peuvent être choisis parmi les polyacides, polyalcools, ou leurs sels. Plus particulièrement, les prépolymères peuvent être choisis parmi l'acide polyacrylique ou l'acide polyalkylacrylique (e.g. acide méthacrylique ou éthacrylique).

- [0085] La teneur pondérale en composé réticulable capable de former un hydrogel est généralement de 4 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition gélifiante. La teneur pondérale en composé réticulable capable de former un hydrogel peut par exemple être de 4 à 30% en poids, 6 à 20% en poids, 8 à 15% en poids, ou 4 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition gélifiante.
- [0086] Le (ou chaque) sel compris dans la composition gélifiante peut être un sel organique ou inorganique. Généralement, le (ou chaque) sel est constitué d'un cation métallique ou ammonium et d'un anion organique ou inorganique.
- [0087] Des exemples de cations métalliques sont notamment les cations alcalins (e.g. sodium, potassium, lithium), alcalino-terreux (e.g. calcium, magnésium, baryum), les cations de métaux de transition (e.g. cuivre, zinc).
- [0088] Des exemples d'anions inorganiques ou organiques sont notamment les anions acétate, halogénure (e.g. chlorure), oxyde, hydroxyde, sulfate, nitrate, borate, ou silicate.
- [0089] De préférence, le (ou chaque) sel est choisi parmi : chlorure de potassium, chlorure de sodium, chlorure de baryum, chlorure de calcium, chlorure de magnésium, oxyde de magnésium, sulfate de magnésium, acétate de magnésium, hydroxyde de sodium, et leurs mélanges.
- [0090] La teneur pondérale en sels (n'incluant pas les éventuels sels de composé réticulable capable de former l'hydrogel) est généralement de 10 à 60% en poids, par exemple de 10 à 50% en poids, de 10 à 40 % en poids, de 10 à 30% en poids, de 15 à 30% en poids, de 15 à 25% en poids, de 20 à 60% en poids, de 30 à 50% en poids, ou de 40 à 50% en poids, par rapport au poids total de la composition gélifiante.
- [0091] Le véhicule aqueux de la composition gélifiante agit comme véhicule pour les autres ingrédients de la composition gélifiante, et permet à cette dernière de s'écouler et ainsi d'être versée ou injectée dans la cavité du vitrage lors de sa fabrication.
- [0092] Le véhicule aqueux comprend de l'eau, et peut éventuellement comprendre un autre solvant miscible à l'eau et compatible avec la formation de l'hydrogel. Un tel solvant est typiquement un alcool en C1-C4 (tel que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol), un glycol, une cétone, un amide, ou une urée. Avantageusement, le véhicule aqueux comprend de 75 à 100% en poids, de préférence de 90 à 100% en poids, voire de 98 à 100% en poids d'eau.
- [0093] La teneur pondérale en véhicule aqueux est généralement de 40 à 90% en poids, par exemple de 50 à 90% en poids, de 60 à 90 % en poids, de 40 à 80% en poids, ou de 40

à 70% en poids, par rapport au poids total de la composition gélifiante.

- [0094] La composition gélifiante comprend en outre un ou plusieurs agents de réticulation. L'agent de réticulation facilite la réticulation des chaînes polymères lors de la polymérisation de la composition gélifiante. L'agent de réticulation peut être impliqué dans la formation de la liaison covalente entre les chaînes polymères en étant incorporé dans celles-ci.
- [0095] L'agent de réticulation peut être un monomère comprenant au moins deux insaturations (typiquement une double liaison carbone-carbone).
- [0096] Plus particulièrement, l'agent de réticulation peut être choisi parmi :
- [0097] N,N'-méthylènebisacrylamide, N,N'-diallyl-L-tartardiamide, N,N-diallylacrylamide, triacrylformal, N,N-diacryloylimide, N,N-diméthacryloylimide, acrylate d'éthylène glycol, diméthacrylate d'éthylène glycol, diacrylate de polyéthylène glycol, diméthacrylate de polyéthylène glycol, diacrylate de propylène glycol, diméthacrylate de propylène glycol, diacrylate de polypropylène glycol, diméthacrylate de polypropylène glycol, diacrylate de 1,3-butylène glycol, diméthacrylate de 1,3-butylène glycol, diméthacrylate de 1,4-butylène glycol, diméthacrylate de glycerol, diméthacrylate de neopentyl glycol, triacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthyloléthane, triacrylate de triméthyloléthane, tétraméthacrylate de tétraméthylolmethane, triacrylate de tétraméthylolmethane, divinylbenzene, diallylphthalate, uréthane (méth)acrylate, polyester (méth)acrylate, époxyacrylate, et leurs mélanges.
- [0098] L'agent de réticulation peut être un N-alkoxyméthyl(méth)acrylamide, tel que le N-méthylol(méth)acrylamide, N-méthoxyméthyl(méth)acrylamide, N-tertbutoxyméthyl(méth)acrylamide, ou N-hydroxyméthyl(méth)acrylamide.
- [0099] La teneur pondérale en agent de réticulation est généralement de 0,001 à 1% en poids, par exemple de 0,05 à 0,5% en poids, de 0,01 à 0,1% en poids, ou de 0,01 à 0,06% en poids, par rapport au poids total de la composition gélifiante.
- [0100] La composition gélifiante peut comprendre en outre un (ou plusieurs) initiateur. L'initiateur facilite la polymérisation lors de la polymérisation de la composition gélifiante. L'initiateur peut être un initiateur thermique (i.e. activé par chauffage) ou un photoinitiateur (i.e. activé par irradiation, notamment irradiation UV).
- [0101] Le choix de l'initiateur dépend notamment de sa solubilité, du pH, de la température de formation de l'hydrogel, de la longueur d'onde d'irradiation (pour le photoinitiateur).
- [0102] Concernant les photoinitiateurs, il en existe de nombreux disponibles dans le commerce, notamment ceux de la gamme Irgacure® (BASF). Le peroxyde de benzoyle, le peroxyde d'hydrogène, la 1-hydroxycyclohexyl phényl cétone, la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-1-propanone et l'acide alpha-cétoglutarique sont

également des exemples de photoinitiateurs.

- [0103] Des exemples de thermoinitiateurs sont notamment : persulfate de sodium ou potassium, persulfate d'ammonium, thiosulfate de sodium ou potassium, acide 4,4'-azobis(4-cyanovalérique), dihydrochlorure de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane], 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]disulfate dihydrate, dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-méthylpropionamide), hydrate de 2,2'-azobis[N-(2-carboxyéthyl)-2-méthylpropionamide], dihydrochlorure de 2,2'-azobis{2-[1-(2-hydroxyéthyl)-2-imidazolin-2-yl]propane}, 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane], dihydrochlorure de 2,2'-Azobis(1-imino-1-pyrrolidino-2-éthylpropane), 2,2'-azobis{2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl]propionamide}, ou 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl)propionamide.
- [0104] La teneur pondérale en initiateurs (lorsqu'il y en a) est généralement de 0,0001 à 0,1% en poids, par exemple de 0,001 à 0,05% en poids, ou de 0,01 à 0,05% en poids, par rapport au poids total de la composition gélifiante.
- [0105] La composition gélifiante peut comprendre en outre un agent de couplage.
- [0106] L'agent de couplage facilite la liaison entre l'hydrogel et la surface des parois vitrées du vitrage.
- [0107] Généralement, l'agent de couplage est un silane. Plus particulièrement, l'agent de couplage peut être un silane comprenant un groupe vinyle, alcényle, alcynyle ou acrylate.
- [0108] Des exemples d'agents de couplage sont notamment : vinyltrichorosilane, vinyltriméthoxysilane, vinyltriéthoxysilane, vinyltri(2-méthoxyéthoxy)silane, vinyltriisopropylsilane, vinyltris(tert-butylperoxy)silane, vinyldiméthylchlorosilane, vinyldiméthoxysilane, vinylchlorosilane, vinylméthyldiméthoxysilane, vinyldiéthoxysilane, (méthacryloxyméthyl)méthylméthoxysilane, méthacryloxyméthyltriméthoxysilane, 3-acryloxypropyltriméthoxysilane, 3-méthacryloxypropyltriéthoxysilane, 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, ou vinyltriéthoxysilane.
- [0109] L'agent de couplage peut être un titanate ou un zirconate organique. De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet US4264681.
- [0110] La teneur pondérale en agents de couplage est généralement de 0,01 à 2% en poids, par exemple de 0,05 à 1% en poids, par rapport au poids total de la composition gélifiante.
- [0111] La composition gélifiante peut comprendre en outre un (ou plusieurs) catalyseur de polymérisation. Le catalyseur peut par exemple être une amine (telle que triéthylamine, triéthanolamine, diéthylamine, diméthylaminopyridine, N-méthylmorpholine, piperidine, N,N-diisopropyléthylamine, ou tétraméthyléthylènediamine), le bisulfite de

sodium, le métabisulfite de sodium, le sulfate d'ammonium et de fer, ou le sulfate de cuivre.

[0112] Un exemple de catalyseur préféré est la triéthylamine.

[0113] La teneur pondérale en catalyseurs (lorsqu'il y en a) est généralement de 0,0001 à 0,1% en poids, par exemple de 0,001 à 0,05% en poids, ou de 0,01 à 0,05% en poids, par rapport au poids total de la composition gélifiante.

[0114] Dans la présente demande, la teneur pondérale d'un constituant (e.g. composé réticulable capable de former un hydrogel, sel, agent de réticulation, etc.) correspond au poids du constituant rapporté au poids total de composition. Le poids du constituant correspond au poids du constituant lui-même, et donc, à son poids en extrait sec lorsqu'il est notamment dilué dans une dispersion ou solution. Aussi, lorsque le constituant est un sel utilisé sous la forme d'un hydrate, la teneur pondérale est exprimée pour le sel anhydre.

[0115] Avantagement, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :

[0116] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%) en poids d'un ou plusieurs composés réticulables capables de former un hydrogel,

[0117] - 10 à 60% (par exemple 15 à 30 %) en poids d'un ou plusieurs sels,

[0118] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8 %) en poids d'un ou plusieurs agents de réticulation,

[0119] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %) en poids d'un véhicule aqueux, et

[0120] - éventuellement 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation (de préférence un ou plusieurs initiateurs).

[0121] Plus particulièrement, la composition gélifiante peut comprendre, par rapport au poids total de la composition :

[0122] - 4 à 10% en poids d'un ou plusieurs composés réticulables capables de former un hydrogel,

[0123] - 15 à 25 % en poids d'un ou plusieurs sels,

[0124] - 0,03 à 0,5% (par exemple 0,03 à 0,08%) en poids d'un ou plusieurs agents de réticulation,

[0125] - 65 à 75 % en poids d'un véhicule aqueux, et

[0126] - éventuellement 0,02 à 0,06 % en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation (de préférence un ou plusieurs initiateurs).

[0127] Dans certains modes de réalisation, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :

[0128] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un ou plusieurs composés réticulables capables de former un hydrogel choisis parmi :

- [0129] i) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester ou amide,
- [0130] ii) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester, ou amide, où ledit groupe est substitué par un groupe acide alkylsulfonique, un ester ou un sel de celui-ci, ou
- [0131] - un mélange de ceux-ci ;
- [0132] - 10 à 60% (par exemple 15 à 30 %, de préférence 15 à 25 %) en poids d'un ou plusieurs sels choisis parmi : chlorure de potassium, chlorure de sodium, chlorure de baryum, chlorure de calcium, chlorure de magnésium, oxyde de magnésium, sulfate de magnésium, acétate de magnésium, hydroxyde de sodium, et leurs mélanges ;
- [0133] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids d'un ou plusieurs agents de réticulation choisis parmi : N,N'-méthylènebisacrylamide, N,N'-diallyl-L-tartardiamide, N,N-diallylacrylamide, triacrylformal, N,N-diacryloylimide, N,N-diméthacryloylimide, acrylate d'éthylène glycol, diméthacrylate d'éthylène glycol, diacrylate de polyéthylène glycol, diméthacrylate de polyéthylène glycol, diacrylate de propylène glycol, diméthacrylate de propylène glycol, diacrylate de polypropylène glycol, diméthacrylate de polypropylène glycol, diacrylate de 1,3-butylène glycol, diméthacrylate de 1,3-butylène glycol, diméthacrylate de 1,4-butylène glycol, diméthacrylate de glycerol, diméthacrylate de neopentyl glycol, triacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthyloléthane, triacrylate de triméthyloléthane, tétraméthacrylate de tétraméthylolmethane, triacrylate de tétraméthylolmethane, divinylbenzene, diallylphthalate, uréthane (méth)acrylate, polyester (méth)acrylate, époxyacrylate, et leurs mélanges, de préférence le N,N'-méthylènebisacrylamide ou le N,N'-diallyl-L-tartardiamide ;
- [0134] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ; et
- [0135] - éventuellement 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.
- [0136] Il est bien entendu que les monomères i) et ii) sont différents l'un de l'autre. En particulier, le monomère i) n'est pas substitué par un groupe acide alkylsulfonique.
- [0137] Lorsqu'ils sont en mélange, le rapport pondéral de la quantité de monomère i) à la quantité de monomère ii) est avantageusement de 0,01 à 2, de préférence de 0,05 à 1, mieux encore de 0,1 à 0,5, voire même de 0,1 à 0,2.
- [0138] Dans certains modes de réalisation, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :
- [0139] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, amide, ou ester, de préférence un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci,

- [0140] - 10 à 60% (par exemple 15 à 30 %, de préférence 15 à 25 %) en poids d'un ou plusieurs sels choisis parmi : chlorure de potassium, chlorure de sodium, chlorure de baryum, chlorure de calcium, chlorure de magnésium, oxyde de magnésium, sulfate de magnésium, acétate de magnésium, hydroxyde de sodium, et leurs mélanges ;
- [0141] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids d'un ou plusieurs agents de réticulation choisis parmi : N,N'-méthylènebisacrylamide, N,N'-diallyl-L-tartardiamide, N,N-diallylacrylamide, triacrylformal, N,N-diacryloylimide, N,N-diméthacryloylimide, acrylate d'éthylène glycol, diméthacrylate d'éthylène glycol, diacrylate de polyéthylène glycol, diméthacrylate de polyéthylène glycol, diacrylate de propylène glycol, diméthacrylate de propylène glycol, diacrylate de polypropylène glycol, diméthacrylate de polypropylène glycol, diacrylate de 1,3-butylène glycol, diméthacrylate de 1,3-butylène glycol, diméthacrylate de 1,4-butylène glycol, diméthacrylate de glycerol, diméthacrylate de neopentyl glycol, triacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthyloléthane, triacrylate de triméthyloléthane, tétraméthacrylate de tétraméthylolméthane, triacrylate de tétraméthylolméthane, divinylbenzène, diallylphthalate, uréthane (méth)acrylate, polyester (méth)acrylate, époxyacrylate, et leurs mélanges, de préférence le N,N'-méthylènebisacrylamide ou le N,N'-diallyl-L-tartardiamide ;
- [0142] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ; et
- [0143] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.
- [0144] De préférence, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :
- [0145] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, amide, ou ester, de préférence un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci,
- [0146] - 10 à 60% (par exemple 15 à 30 %, de préférence 15 à 25 %) en poids d'un ou plusieurs sels choisis parmi : chlorure de sodium, chlorure de magnésium, hydroxyde de sodium, et leurs mélanges ;
- [0147] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids de N,N'-méthylènebisacrylamide ou le N,N'-diallyl-L-tartardiamide ;
- [0148] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ; et
- [0149] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.

- [0150] Mieux encore, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :
- [0151] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, amide, ou ester, de préférence un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci,
- [0152] - 15 à 22% de chlorure de magnésium et/ou chlorure de sodium et éventuellement 0,001 % à 3% d'hydroxyde de sodium ;
- [0153] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids de N,N'-méthylènebisacrylamide ;
- [0154] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ; et
- [0155] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.
- [0156] Mieux encore, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :
- [0157] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un composé choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le N-éthylacrylamide, le N-éthylméthacrylamide, le N,N-diéthylacrylamide, le N-méthylméthacrylamide, le méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de N,N-diéthylaminoéthyle, l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le N,N-diméthylaminopropylméthacrylamide, le N,N-diméthylaminopropylacrylamide, le méthylolacrylamide, leurs sels et leurs mélanges ;
- [0158] - 10 à 60% (par exemple 15 à 30 %, de préférence 15 à 25 %) en poids d'un ou plusieurs sels choisis parmi : chlorure de sodium, chlorure de magnésium, hydroxyde de sodium, et leurs mélanges ;
- [0159] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids de N,N'-méthylènebisacrylamide ;
- [0160] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ; et
- [0161] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.
- [0162] Dans un mode particulier, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :
- [0163] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, amide, ou ester, de préférence un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci,
- [0164] - 15 à 22% de chlorure de magnésium et/ou chlorure de sodium et éventuellement

0,001 % à 3% d'hydroxyde de sodium ;

[0165] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids de le N,N'-diallyl-L-tartardiamide ;

[0166] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ; et

[0167] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.

[0168] Dans certains modes de réalisation, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :

[0169] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester, ou amide, où ledit groupe est substitué par un groupe acide alkylsulfonique, un ester ou un sel de celui-ci, de préférence un composé de formule (II) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci ;

[0170] - 10 à 60% (par exemple 15 à 30 %, de préférence 15 à 25 %) en poids d'un ou plusieurs sels choisis parmi : chlorure de potassium, chlorure de sodium, chlorure de baryum, chlorure de calcium, chlorure de magnésium, oxyde de magnésium, sulfate de magnésium, acétate de magnésium, hydroxyde de sodium, et leurs mélanges ;

[0171] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids d'un ou plusieurs agents de réticulation choisis parmi : N,N'-méthylènebisacrylamide, N,N'-diallyl-L-tartardiamide, N,N-diallylacrylamide, triacrylformal, N,N-diacryloylimide, N,N-diméthacryloylimide, acrylate d'éthylène glycol, diméthacrylate d'éthylène glycol, diacrylate de polyéthylène glycol, diméthacrylate de polyéthylène glycol, diacrylate de propylène glycol, diméthacrylate de propylène glycol, diacrylate de polypropylène glycol, diméthacrylate de polypropylène glycol, diacrylate de 1,3-butylène glycol, diméthacrylate de 1,3-butylène glycol, diméthacrylate de 1,4-butylène glycol, diméthacrylate de glycerol, diméthacrylate de neopentyl glycol, triacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthyloléthane, triacrylate de triméthyloléthane, tétraméthacrylate de tétraméthylolmethane, triacrylate de tétraméthylolmethane, divinylbenzene, diallylphthalate, uréthane (méth)acrylate, polyester (méth)acrylate, époxyacrylate, et leurs mélanges, de préférence le N,N'-méthylènebisacrylamide ou le N,N'-diallyl-L-tartardiamide ;

[0172] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ; et

[0173] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.

[0174] De préférence, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :

- [0175] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester, ou amide, où ledit groupe est substitué par un groupe acide alkylsulfonique, un ester ou un sel de celui-ci, de préférence un composé de formule (II) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci ;
- [0176] - 10 à 60% (par exemple 15 à 30 %, de préférence 15 à 25 %) en poids d'un ou plusieurs sels choisis parmi chlorure de sodium, chlorure de magnésium, hydroxyde de sodium, et leurs mélanges ;
- [0177] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids de N,N'-méthylènebisacrylamide ;
- [0178] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ; et
- [0179] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.
- [0180] Mieux encore, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :
- [0181] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester, ou amide, où ledit groupe est substitué par un groupe acide alkylsulfonique, un ester ou un sel de celui-ci, de préférence un composé de formule (II) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci ;
- [0182] - 15 à 22% de chlorure de magnésium et/ou chlorure de sodium et éventuellement 0,001 % à 3% d'hydroxyde de sodium ;
- [0183] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids de N,N'-méthylènebisacrylamide ;
- [0184] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ;
- [0185] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.
- [0186] Mieux encore, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :
- [0187] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un composé choisi parmi : 3-sulfopropylacrylate, acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, acide 2-acrylamido-2-phénylpropanesulfonique, 3-sulfopropylméthacrylate, N,N-diméthyl-N-(2-méthacryloxyethyl)-N-(3-sulfopropylammonium) bêtaïne, diester 3-sulfopropyl de l'acide itaconique, un sel de ceux-ci, et leurs mélanges ;
- [0188] - 10 à 60% (par exemple 15 à 30 %, de préférence 15 à 25 %) en poids d'un ou plusieurs sels choisis parmi chlorure de sodium, chlorure de magnésium, hydroxyde de sodium, et leurs mélanges ;
- [0189] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore

- 0,03 à 0,08%) en poids de N,N'-méthylènebisacrylamide ;
- [0190] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ; et
- [0191] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.
- [0192] Dans un mode particulier, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :
- [0193] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester, ou amide, où ledit groupe est substitué par un groupe acide alkylsulfonique, un ester ou un sel de celui-ci, de préférence un composé de formule (II) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci ;
- [0194] - 15 à 22% de chlorure de magnésium et/ou chlorure de sodium et éventuellement 0,001 % à 3% d'hydroxyde de sodium ;
- [0195] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids de N,N'-diallyl-L-tartardiamide ;
- [0196] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ;
- [0197] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.
- [0198] Dans certains modes de réalisation, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :
- [0199] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un mélange de :
- [0200] i) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester ou amide (de préférence amide), de préférence un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci, et
- [0201] ii) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester, ou amide, où ledit groupe est substitué par un groupe acide alkylsulfonique, un ester ou un sel de celui-ci, de préférence un composé de formule (II) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci ;
- [0202] - 10 à 60% (par exemple 15 à 30 %, de préférence 15 à 25 %) en poids d'un ou plusieurs sels choisis parmi : chlorure de potassium, chlorure de sodium, chlorure de baryum, chlorure de calcium, chlorure de magnésium, oxyde de magnésium, sulfate de magnésium, acétate de magnésium, hydroxyde de sodium, et leurs mélanges ;
- [0203] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids d'un ou plusieurs agents de réticulation choisis parmi : N,N'-méthylènebisacrylamide, N,N'-diallyl-L-tartardiamide, N,N-diallylacrylamide, triacrylformal, N,N-diacryloylimide, N,N-diméthacryloylimide, acrylate d'éthylène glycol, diméthacrylate d'éthylène glycol, diacrylate de polyéthylène glycol, dimé-

thacrylate de polyéthylène glycol, diacrylate de propylène glycol, diméthacrylate de propylène glycol, diacrylate de polypropylène glycol, diméthacrylate de polypropylène glycol, diacrylate de 1,3-butylène glycol, diméthacrylate de 1,3-butylène glycol, diméthacrylate de 1,4-butylène glycol, diméthacrylate de glycerol, diméthacrylate de neopentyl glycol, triacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthyloléthane, triacrylate de triméthyloléthane, tétraméthacrylate de tétraméthylolmethane, triacrylate de tétraméthylolmethane, divinylbenzene, diallylphthalate, uréthane (méth)acrylate, polyester (méth)acrylate, époxyacrylate, et leurs mélanges, de préférence le N,N'-méthylènebisacrylamide ou le N,N'-diallyl-L-tartardiamide ;

- [0204] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ; et
- [0205] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.
- [0206] Le rapport pondéral de la quantité de monomère i) à la quantité de monomère ii) est avantageusement de 0,01 à 2, de préférence de 0,05 à 1, mieux encore de 0,1 à 0,5, voire même de 0,1 à 0,2.
- [0207] De préférence, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :
- [0208] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un mélange de :
- [0209] i) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester ou amide (de préférence amide), de préférence un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci, et
- [0210] ii) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester, ou amide, où ledit groupe est substitué par un groupe acide alkylsulfonique, un ester ou un sel de celui-ci, de préférence un composé de formule (II) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci ;
- [0211] - 10 à 60% (par exemple 15 à 30 %, de préférence 15 à 25 %) en poids d'un ou plusieurs sels choisis parmi chlorure de sodium, chlorure de magnésium, hydroxyde de sodium, et leurs mélanges ;
- [0212] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids de N,N'-méthylènebisacrylamide ;
- [0213] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ; et
- [0214] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.
- [0215] Le rapport pondéral de la quantité de monomère i) à la quantité de monomère ii) est avantageusement de 0,01 à 2, de préférence de 0,05 à 1, mieux encore de 0,1 à 0,5,

voire même de 0,1 à 0,2.

- [0216] Mieux encore, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :
- [0217] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un mélange de :
- [0218] i) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester ou amide (de préférence amide), de préférence un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci, et
- [0219] ii) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester, ou amide, où ledit groupe est substitué par un groupe acide alkylsulfonique, un ester ou un sel de celui-ci, de préférence un composé de formule (II) tel que défini ci-dessus ou un sel de celui-ci ;
- [0220] - 15 à 22% de chlorure de magnésium et/ou chlorure de sodium et éventuellement 0,001 % à 3% d'hydroxyde de sodium ;
- [0221] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids de N,N'-méthylènebisacrylamide ;
- [0222] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ; et
- [0223] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.
- [0224] Mieux encore, la composition gélifiante comprend, par rapport au poids total de la composition :
- [0225] - 4 à 40% (par exemple 4 à 15%, de préférence 4 à 10 %) en poids d'un mélange de :
- [0226] i) un composé choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le N-éthylacrylamide, le N-éthylméthacrylamide, le N,N-diéthylacrylamide, le N-méthylméthacrylamide, le méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de N,N-diéthylaminoéthyle, l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le N,N-diméthylaminopropylméthacrylamide, le N,N-diméthylaminopropylacrylamide, le méthylolacrylamide, leurs sels et leurs mélanges ; et
- [0227] ii) un composé choisi parmi : 3-sulfopropylacrylate, acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-phénylpropanesulfonique, 3-sulfopropylméthacrylate, N,N-diméthyl-N-(2-méthacryloxyethyl)-N-(3-sulfopropylammonium) bêtaïne, diester 3-sulfopropyl de l'acide itaconique, leurs sels, et leurs mélanges ;
- [0228] - 10 à 60% (par exemple 15 à 30 %, de préférence 15 à 25 %) en poids d'un ou plusieurs sels choisis parmi chlorure de sodium, chlorure de magnésium, hydroxyde de sodium, et leurs mélanges ;

- [0229] - 0,001 à 1% (par exemple 0,02 à 0,8%, de préférence de 0,03 à 0,5%, mieux encore 0,03 à 0,08%) en poids de N,N'-méthylènebisacrylamide ;
- [0230] - 40 à 90% (par exemple 60 à 80 %, de préférence 65 à 75 %) en poids d'eau ; et
- [0231] - éventuellement, 0,001 à 0,1% (par exemple 0,01 à 0,08%, de préférence 0,02 à 0,06 %) en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation, de préférence un ou plusieurs initiateurs tel qu'un persulfate.
- [0232] Le rapport pondéral de la quantité de monomère i) à la quantité de monomère ii) est avantageusement de 0,01 à 2, de préférence de 0,05 à 1, mieux encore de 0,1 à 0,5, voire même de 0,1 à 0,2.
- [0233] Dans un mode de réalisation particulier, la composition gélifiante est dépourvue de diacrylate de polyéthylène glycol.
- [0234] La composition gélifiante est typiquement formée par mélange des différents ingrédients dans le véhicule aqueux.
- [0235] La composition gélifiante se présente classiquement sous la forme d'un liquide.
- [0236] La polymérisation de la composition gélifiante peut être mis en œuvre par chauffage ou irradiation (par exemple, irradiation UV) de la composition gélifiante, généralement en présence d'un initiateur et/ou catalyseur de polymérisation.
- [0237] L'hydrogel du vitrage selon l'invention présente :
- [0238] - un taux F inférieur ou égal à 50%, après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=15 minutes, et
- [0239] - un taux F inférieur ou égal à 100%, après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=45 minutes.
- [0240] Le taux F, exprimée en %, est défini par l'équation suivante :
- [0241]
$$F (\%) = 100 \times [(m_0 - m_t)/m_a]$$
- [0242] où :
- [0243] m_0 est la masse initiale de l'hydrogel,
- [0244] m_t est la masse de l'hydrogel après chauffage à 400°C pendant un temps t, et
- [0245] m_a est la masse initiale d'eau dans l'hydrogel.
- [0246] Les masses nécessaires au calcul du taux F, sont mesurées par pesage de l'hydrogel. En particulier, m_t est mesurée par pesage de l'hydrogel après chauffage à 400°C pendant un temps t.
- [0247] Le taux F reflète la perte d'eau lorsque l'hydrogel est soumis à un chauffage de 400°C. Il est considéré que, dans ces conditions de chauffage, l'hydrogel a perdu :
- [0248] - essentiellement de l'eau tant que son taux F est inférieur ou égal à 100%, et
- [0249] - la totalité de son eau ainsi que des matières organiques qu'il comprend lorsque le taux F est supérieur à 100%.
- [0250] Une perte de matières organiques reflète une dégradation de l'hydrogel.
- [0251] Avantageusement, le taux F après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=15

- minutes est inférieur ou égal à 48%.
- [0252] Avantagement, le taux F après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=45 minutes est inférieur ou égal à 98%.
- [0253] Typiquement, le taux F après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=15 minutes est supérieur à 20%, notamment supérieur à 30%, voire même supérieur à 40%.
- [0254] Typiquement, le taux F après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=45 minutes est supérieur à 60%, notamment supérieur à 70%, voire même supérieur à 80%.
- [0255] Avantagement, le taux F après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=30 minutes est inférieur ou égal à 90%, de préférence inférieur ou égal à 88%.
- [0256] De manière avantageuse, l'hydrogel a un module d'élasticité en compression E2 de 10 à 80 kPa, de manière préférée de 10 à 75 kPa, de manière plus préférée de 10 à 50 kPa, voire même de 10 à 40 kPa, tout particulièrement de 10 à 25 kPa, mieux encore de 10 à 20 kPa,
- [0257] le module d'élasticité en compression E2 étant déterminé pour une déformation de 4 à 6 mm sur un échantillon de 35x35x17 mm (où 17 mm est l'épaisseur de l'hydrogel).
- [0258] De manière encore plus préférée, ledit module d'élasticité en compression E2, est de 11 à 19 kPa, par exemple de 12 à 18 kPa, ou de 13 à 16 kPa.
- [0259] L'ajustement du module d'élasticité en compression, en particulier du module d'élasticité en compression E2 de l'hydrogel, permet d'optimiser les propriétés anti-feu de l'hydrogel, notamment sa tenue mécanique. Par exemple, pour un module d'élasticité en compression E2 inférieur à 10 kPa, l'hydrogel présente une faible tenue mécanique, qui provoque généralement un écoulement de l'hydrogel. Pour un module d'élasticité en compression E2 supérieur à 80 kPa, l'hydrogel présente une forte tenue mécanique, qui empêche généralement une bonne circulation de l'eau avant rupture de la paroi vitrée exposée au feu, causant des points chauds.
- [0260] Avantagement, l'hydrogel a en outre un module d'élasticité en compression initial E1 de 3 à 30 kPa, de préférence de 3 à 25 kPa, mieux encore de 3 à 20 kPa, voire même de 3 à 15 kPa, ou encore de 4 à 10 kPa. Le module d'élasticité en compression initial E1 est déterminé pour une déformation de 0 à 2 mm sur un échantillon de 35x35x17 mm (où 17 mm est l'épaisseur de l'hydrogel).
- [0261] Pour un hydrogel donné, le module d'élasticité en compression initial E1 est inférieur au module d'élasticité en compression E2.
- [0262] L'ajustement de ladite force de pénétration de l'hydrogel permet également d'optimiser les propriétés anti-feu de l'hydrogel.
- [0263] De préférence, ladite force de pénétration est de 5 à 20 N, de préférence de 6 à 15 N, voire même de 6 à 12 N.
- [0264] Avantagement, le distance de pénétration à rupture de l'hydrogel est 10 à 35 mm, de préférence de 15 à 30 mm, voire de 20 à 30 mm.

- [0265] L'hydrogel du vitrage selon l'invention est de préférence transparent.
- [0266] Dans la présente demande, le terme « transparent » signifie que l'objet auquel ce terme est rattaché (e.g. hydrogel, paroi vitrée, vitrage) présente un coefficient de transmission lumineuse supérieur à 60%, typiquement supérieur à 70 %, de préférence supérieur à 80%, mieux encore supérieur à 90%, voire même supérieur à 95%. Le coefficient de transmission lumineuse peut être déterminé selon la norme EN410.
- [0267] L'hydrogel du vitrage selon l'invention est avantageusement non-diffusant.
- [0268] Dans la présente demande, le terme « non-diffusant » signifie que l'objet auquel ce terme est rattaché (e.g. hydrogel, paroi vitrée, vitrage) présente un flou inférieur à 20%, avantageusement inférieur à 15 %, de préférence inférieur à 10 %, mieux encore inférieur à 5 %. Le flou (en anglais « haze ») est défini et mesuré selon la norme ASTM D1003.
- [0269] L'hydrogel du vitrage selon l'invention est avantageusement incolore. En particulier, dans l'espace colorimétrique CIELAB, l'hydrogel a avantageusement une valeur b^* inférieure à 3, de préférence inférieure à 2, voire même inférieure à 1,5, par exemple comprise entre 0 et 1.
- [0270] Dans l'espace colorimétrique CIELAB, l'hydrogel a avantageusement une valeur a^* inférieure à 2, de préférence inférieure à 1, voire même inférieure à 0, par exemple comprise entre -5 et -0,5.
- [0271] Dans l'espace colorimétrique CIELAB, l'hydrogel a avantageusement une valeur L^* supérieure à 80, de préférence supérieure à 90, voire même supérieure à 95.
- [0272] Les différents paramètres définis ci-dessus peuvent notamment être déterminés selon les méthodes décrites dans les exemples ci-après.
- [0273] Les paramètres de l'hydrogel utilisé dans le vitrage selon l'invention peuvent être contrôlés notamment en ajustant les quantités relatives des constituants de la composition gélifiante, en particulier, les quantités relatives de composé réticulable capable de former un hydrogel, de sels, d'initiateur (si présent), et d'agent de réticulation. Par exemple :
- [0274] i) la teneur en sels permet en général d'ajuster le taux F, les modules d'élasticité en compression et la distance de pénétration. En particulier :
- [0275] - une augmentation de la teneur en sels tend en général à diminuer le taux F et augmenter les modules d'élasticité en compression et la distance de pénétration, et
- [0276] - une diminution de la teneur en sels tend en général à augmenter le taux F et diminuer les modules d'élasticité en compression et la distance de pénétration ;
- [0277] ii) lorsqu'un initiateur est présent, le rapport molaire initiateur/composé réticulable capable de former un hydrogel permet en général d'ajuster le taux F, les modules d'élasticité en compression et la distance de pénétration. En particulier :
- [0278] - une augmentation d'un tel rapport molaire tend en général à augmenter le taux F et

- à diminuer les modules d'élasticité en compression et la distance de pénétration, et
- [0279] - une diminution d'un tel rapport molaire tend en général à diminuer le taux F et à augmenter les modules d'élasticité en compression et la distance de pénétration ;
- [0280] iii) le rapport molaire agent de réticulation/composé réticulable capable de former un hydrogel permet en général d'ajuster la force de pénétration et le taux F. En particulier, une augmentation d'un tel rapport molaire tend en général à augmenter ces paramètres, et une diminution d'un tel rapport molaire tend à diminuer ces paramètres.

Vitrage

- [0281] Le vitrage selon l'invention comprend une première et une deuxième paroi vitrée formant entre elles une première cavité, dans lequel la première cavité comprend un hydrogel tel que défini ci-dessus.
- [0282] Au sens de la présente invention, une « paroi vitrée » désigne toute structure comprenant (ou consistant en) au moins une feuille de verre ou un dispositif vitré. Par « dispositif vitré » on entend un élément vitré multicouche dont au moins une couche est une feuille de verre. La feuille de verre peut être en verre organique (e.g. polycarbonate) ou minéral. Elle peut être en verre recuit ou en verre trempé. Elle peut être en verre sodocalcique, en verre borosilicate, ou encore en vitrocéramique.
- [0283] Les parois vitrées (ou une des parois vitrées) peuvent comprendre (ou consister en) un dispositif vitré comprenant au moins une feuille en verre qui peut être telle que décrite ci-dessus. Le dispositif vitré est de préférence un vitrage feuilleté. Par « vitrage feuilleté », on entend au moins deux feuilles de verre liées entre elles par un film intercalaire généralement en matière plastique viscoélastique. Le film intercalaire peut comprendre une ou plusieurs couches d'un polymère viscoélastique tel que le poly(butylal de vinyle) (PVB) ou un copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA), ou copolymère d'éthylène, plus préférentiellement le PVB.
- [0284] Chaque paroi vitrée comporte deux faces principales opposées l'une à l'autre correspondant aux faces de la paroi vitrée ayant les plus grandes superficies. De manière avantageuse, les parois vitrées ont indépendamment une épaisseur (entre leurs deux faces principales) supérieure ou égale à 1,6 mm, par exemple une épaisseur de 1,6 à 24 mm, de préférence de 2 à 15 mm, plus préférentiellement de 3 à 10 mm, par exemple 4 ou 8 mm. Les parois vitrées du vitrage selon l'invention peuvent toutes avoir la même épaisseur ou avoir des épaisseurs différentes.
- [0285] De manière préférée, toutes les parois vitrées du vitrage ont une hauteur et une largeur identiques. Le vitrage selon l'invention peut avoir toute forme possible, par exemple, une forme circulaire, une forme elliptique, une forme trapézoïdale ou une forme quadrilatérale, en particulier une forme rectangulaire. De préférence, le vitrage a une forme rectangulaire.
- [0286] Le vitrage selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs parois vitrées supplé-

mentaires et une ou plusieurs cavités supplémentaires. Dans un mode de réalisation, le vitrage selon l'invention comprend une troisième paroi vitrée et une deuxième cavité formée entre la troisième paroi vitrée et l'une des première et deuxième parois vitrées. Dans un tel mode, la deuxième cavité comprend avantageusement un deuxième hydrogel, qui est typiquement un hydrogel tel que défini dans la présente demande.

- [0287] Une (ou plusieurs) des parois vitrées peut être teintée dans l'épaisseur, ou sur tout ou partie de sa surface. Une (ou plusieurs) des parois vitrées peut être en tout ou partie recouverte d'un revêtement opaque, par exemple, une peinture et/ou un émail. Dans des modes de réalisation, une seule des parois vitrées du vitrage est recouverte d'un revêtement opaque.
- [0288] On préfère que chaque paroi vitrée soit transparente.
- [0289] On préfère que chaque paroi vitrée soit non-diffusante.
- [0290] Le vitrage selon l'invention est avantageusement transparent.
- [0291] Le vitrage selon l'invention est avantageusement non-diffusant.
- [0292] Dans l'espace colorimétrique CIELAB, le vitrage selon l'invention a avantageusement une valeur b^* inférieure à 3, de préférence inférieure à 2, voire même inférieure à 1,5, par exemple comprise entre 0 et 1.
- [0293] Dans l'espace colorimétrique CIELAB, le vitrage selon l'invention a avantageusement une valeur a^* inférieure à 2, de préférence inférieure à 1, voire même inférieure à 0, par exemple comprise entre -5 et -0,5.
- [0294] Dans l'espace colorimétrique CIELAB, le vitrage selon l'invention a avantageusement une valeur L^* supérieure à 80, de préférence supérieure à 90, voire même supérieure à 95.
- [0295] Le vitrage comprend typiquement un ou plusieurs dispositifs d'espacement. Par « dispositif d'espacement », on entend tout dispositif permettant de fixer la distance de l'espacement entre les parois vitrées du vitrage dans lequel il est destiné à être placé.
- [0296] Chaque dispositif d'espacement peut être disposé le long d'un bord différent du vitrage. Par exemple, pour un vitrage ayant quatre bords, le dispositif peut comprendre quatre dispositifs d'espacements disposés le long des quatre bords.
- [0297] Plus particulièrement, chaque dispositif est typiquement positionné dans la première cavité formée entre les premières et deuxièmes parois vitrées du vitrage, plus particulièrement dans une zone périphérique de la première cavité du vitrage. Par « zone périphérique de la cavité », on entend une zone de la cavité adjacente aux bords des parois vitrées et de préférence de largeur (c'est-à-dire selon une direction orthogonale au bord des parois vitrées, dans le plan des parois vitrées) inférieure ou égale à 100 mm, de préférence encore inférieure ou égale à 50 mm, de préférence encore inférieure ou égale à 20 mm, de préférence encore inférieure ou égale à 10 mm, de préférence encore inférieure ou égale à 7 mm. Généralement, chaque dispositif d'espacement est

parallèle à un bord des parois vitrées.

- [0298] Lorsque le vitrage comprend une ou plusieurs parois vitrées supplémentaires et une ou plusieurs cavités supplémentaires, typiquement, des dispositifs d'espacement sont également positionnés dans les cavités supplémentaires, notamment dans une zone périphérique des cavités supplémentaires.
- [0299] Les dispositifs d'espacement peuvent être disjoints (tous ou certains d'entre eux) ou peuvent être joints les uns aux autres (tous ou certains d'entre eux), de préférence à leurs extrémités. De préférence, tous les dispositifs d'espacement du dispositif d'espacement peuvent être joints de manière à former un cadre, en tant qu'une pièce d'un seul tenant (les dispositifs d'espacement provenant par exemple d'un seul dispositif d'espacement plié en un ou plusieurs endroits, par exemple pour former les coins du cadre) ou peuvent être assemblés entre eux par tout moyen adapté, par exemple au moyen d'agrafes, de colle, de clips et/ou par emboîtement ou soudage.
- [0300] Un (ou plusieurs) joint d'étanchéité peut également être présent, de préférence disposé sur la face externe du dispositif d'espacement. Plus préférentiellement le joint d'étanchéité s'étend de cette face externe jusqu'au bord des parois vitrées. Ce joint d'étanchéité peut être effectué avec un mastic (dit « mastic de scellement ») à base de polyuréthane, polysulfure et/ou silicone.
- [0301] Le matériau du ou des dispositifs d'espacement peut être un matériau plastique ou métallique. De préférence, le ou les dispositifs d'espacement sont dépourvus d'agent dessiccant.
- [0302] Un ou plusieurs des dispositifs d'espacement comprennent avantageusement une ouverture.
- [0303] L'épaisseur de la première cavité entre la première et la deuxième paroi vitrée, correspondant à la distance entre les première et deuxième parois vitrées, est avantageusement de 1 à 100 mm, par exemple de 8 à 12 mm, de 14 à 20 mm, de 15 à 30 mm ou encore de 20 à 40 mm. Typiquement, lorsqu'il y a plusieurs cavités, chacune des cavités a indépendamment une épaisseur de 1 à 100 mm, par exemple de 8 à 12 mm, de 14 à 20 mm, de 15 à 30 mm ou encore de 20 à 40 mm.
- [0304] En général, l'hydrogel occupe au moins 90%, par exemple au moins 95%, de préférence au moins 98%, voire même au moins 99,9% du volume de la cavité formée entre les premières et deuxièmes parois vitrées.
- [0305] Le vitrage selon l'invention peut être utilisé dans toute application utilisant des vitrages. En particulier, le vitrage selon l'invention peut être un vitrage de bâtiment. Le vitrage peut être destiné à faire l'interface entre l'extérieur et l'intérieur du bâtiment, et peut par exemple être un vitrage de façade, un vitrage de fenêtre ou un vitrage de porte. Alternativement, le vitrage peut être destiné à être placé à l'intérieur du bâtiment. Le vitrage selon l'invention peut également être utilisé dans le domaine des transports, par

exemple en tant que vitrage de train ou de bateau.

[0306] La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un vitrage tel que défini dans la présente demande, comprenant :

[0307] i) la fourniture d'une première et d'une deuxième paroi vitrée,

[0308] ii) la disposition des première et deuxième parois vitrées de sorte à former une première cavité entre elles,

[0309] iii) l'introduction d'une composition gélifiante dans la première cavité, et

[0310] iv) la polymérisation de la composition gélifiante, pour former un hydrogel,

[0311] ledit hydrogel étant tel que défini dans la présente demande.

[0312] Il est bien entendu que les différents aspects, modes particuliers, modes préférés, décrits dans la présente demande pour le vitrage selon l'invention s'appliquent également au procédé selon l'invention.

[0313] Les exemples suivants illustrent la présente invention, de manière non limitative.

EXEMPLES

Mesures de transparence

[0314] Les mesures de transparence ont été réalisées avec un colorimètre permettant de déterminer les valeurs de l'espace colorimétrique CIELAB $L^*a^*b^*$ et d'attribuer ainsi une valeur de couleur/transparence aux échantillons.

[0315] Pour cette mesure, d'après la norme EN410, l'illuminant est D65, l'angle est de 10, et l'observateur de référence est CIE 1976.

Essais de pénétration de gel à la rupture

[0316] Les essais de pénétration de gel ont été réalisés à l'aide d'un appareil de traction Zwick Roell en mode compression en utilisant comme mors supérieur un poinçon de 13 cm de long et de pointe sphérique de 1,5 cm et un mors plat comme plateau inférieur pour tenir le flacon contenant l'échantillon. Le capteur utilisé était de 100N. L'essai a commencé avec la mise en contact du gel avec le poinçon, selon un angle de 90°C entre le poinçon et la surface du gel. Le poinçon a pénétré le gel jusqu'à la rupture, à une vitesse de 15 mm/min. Cet essai permet de déterminer la force de pénétration ainsi que la distance de pénétration à rupture.

[0317] Les essais ont été réalisés sur un hydrogel de forme cylindrique ayant une hauteur de 10 cm et un diamètre de 4,5 cm. La pénétration a été réalisée dans la direction de la hauteur de l'échantillon.

Essais de compression

[0318] Les essais de compression ont été réalisés à l'aide d'un appareil de traction Zwick Roell avec un capteur 100 N et en utilisant 2 mors plats (en dessous et au-dessus). Une fois le plateau supérieur en contact avec l'échantillon, celui-ci a été compressé à une vitesse de 3 mm/min jusqu'à rupture. Cet essai permet de déterminer les modules

d'élasticité en compression, en particulier les modules d'élasticité en compression de 0 à 2 mm de déformation (module d'élasticité en compression initial E1), et de 4 à 6 mm de déformation (module d'élasticité en compression E2). La déformation a été appliquée dans la direction de l'épaisseur de l'échantillon.

[0319] Les hydrogels testés avaient une géométrie parallélépipédique rectangle de 35 x 35 mm avec une épaisseur de 17 mm.

Taux F : chauffage à 400°C

[0320] Les hydrogels ont été chauffés, dans un four à 400°C, et la masse de l'hydrogel a été mesurée par pesage toutes les 15 minutes

[0321] Les hydrogels testés étaient sous la forme d'un parallélépipède de dimensions 25 x 35 x 17 mm.

Score de moussage

[0322] L'essai a été réalisé dans un four à 400°C. Un suivi de la perte de masse du polymère a été effectué toutes les 15 min ainsi qu'un suivi du changement d'aspect des hydrogels au cours du temps. Le temps total du traitement thermique est de 60 min. Le score de moussage a été déterminé par imagerie.

[0323] Les hydrogels testés avaient une géométrie de 35 x 25 x 17 mm.

[0324] Un score sur une échelle 1 à 5 a été attribué à l'échantillon, sur la base de la variation de volume, où un score de 1 correspond à un moussage nul (variation de volume nulle) et un score de 5 correspond à un moussage fort (variation de volume élevée). Un moussage optimal est noté 2.

[0325] La [Fig.1] montre des exemples d'hydrogels avec leur score de moussage.

Synthèse d'hydrogels

[0326] Exemple 1 (invention) : Dans un bécher, 1554 g d'eau et 480 g de NaCl ont été ajoutés. Une fois le NaCl solubilisé, 0,048 g de NaOH en poudre a été versés. Lorsque tout le NaOH est solubilisé, 270 g d'une solution de méthylolacrylamide à 47% et 96 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ont été incorporés au mélange. Après solubilisation 1,32 g de TEA et 7,2 g de N,N'-méthylènebisacrylamide (MBA) ont été ajoutés. Le mélange a été réalisé sous azote puis dégazé sous vide avant de le verser dans le moule.

Exemples comparatifs :

[0327] Exemple 2 : Dans un bécher, ont été dissouts 69 g d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS) dans 98 g d'eau. Puis, 13,3 g de NaOH solide ont été rajoutés, puis, une fois dissouts et le bécher à température ambiante, 23,4 g du sel potassique du 3-sulfopropyl acrylate ont été ajoutés. Puis, 241,16 g de $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, avec 20 g de NaCl, 281g d'eau et 3,5 g de solution NaOH 1M et 1,85 g de polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA).

[0328] Exemple 3 : l'exemple 2 a été répété en utilisant 0,4 g de PEDGA.

[0329] Exemple 4 : l'exemple 2 a été répété en utilisant 1,2 g de PEDGA.

[0330] Exemple 5 : l'exemple 2 a été répété en utilisant 1,6 g de PEDGA.

[0331] Exemple 6 : Dans un bécher ont été solubilisés, 75 g de d'acide

2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, 360 g de $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, 19 g de NaCl, 0,2 g de N,N'-méthylènebisacrylamide et 13,2 g de methacrylamide dans 478 g d'eau. On a ajouté 45 g de NaOH à 32%, et 10,4 g de solution de persulfate de potassium à 4%. Le gel a été introduit ensuite au four 24h à 45°C.

[0332] Exemple 7 : l'exemple 6 a été répété en utilisant 1,0 g de MBA.

Résultats

[0333] [Tableaux1]

Echantillon	Module d'élasticité en compression E1 (kPa)	Module d'élasticité en compression E2 (kPa)	Taux F 400°C 15min (%)	Taux F 400°C 30min (%)	Taux F 400°C 45min (%)	Moussage
Exemple 1	24,65	72,25	44,36	80,89	97,80	2
Exemple 2	3,74	14,1	78,07	102,10	110,71	5
Exemple 3	11,80	48,8	79,76	97,14	113,10	4
Exemple 4	14,00	50,78	70,02	95,58	106,76	4
Exemple 5	25,63	92,53	66,45	88,06	97,68	4
Exemple 6	3,72	18,40	34,18	83,66	105,10	4
Exemple 7	36,0	140,3	24,74	85,91	103,90	1

[0334] L'hydrogel de l'exemple 1 présente en outre une force de pénétration de 15 N et une distance de pénétration à rupture de 17,3 mm.

[0335] Le tableau 1 montre que l'hydrogel selon l'invention, ayant un taux F inférieur à 50% à 15 min, et un taux F inférieur à 100% à 45 min, présente une capacité de moussage optimale, qui permet une rétention contrôlée de l'eau au sein de l'hydrogel lorsque ce dernier est soumis au traitement thermique. Il préserve en outre une bonne tenue mécanique.



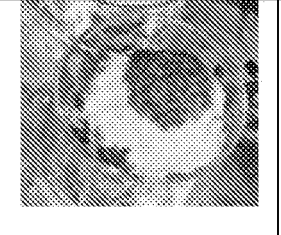
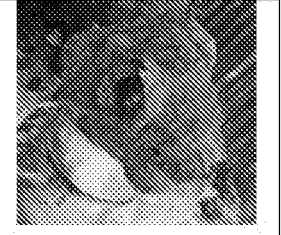
Revendications

- [Revendication 1] Vitrage résistant au feu comprenant une première et une deuxième paroi vitrée formant entre elles une première cavité, caractérisé en ce que la première cavité comprend un hydrogel ayant :
- un taux F inférieur ou égal à 50%, après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=15 minutes, et
 - un taux F inférieur ou égal à 100%, après chauffage de l'hydrogel à 400°C pendant t=45 minutes,
- où le taux F est défini par l'équation suivante :
- [Eq 4]
- $$F (\%) = 100 \times [(m_0 - m_t)/m_a]$$
- où :
- m_0 est la masse initiale de l'hydrogel,
 - m_t est la masse de l'hydrogel après chauffage à 400°C pendant un temps t, et
 - m_a est la masse initiale d'eau dans l'hydrogel.
- [Revendication 2] Vitrage selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrogel a un module d'élasticité en compression E2 de 10 à 80 kPa, avantageusement de 10 à 75 kPa, de préférence de 10 à 50 kPa, voire de 10 à 40 kPa, tout particulièrement de 10 à 25 kPa, mieux encore de 10 à 20 kPa, le module d'élasticité en compression E2 étant déterminé pour une déformation de 4 à 6 mm sur un échantillon de 35x35x17 mm.
- [Revendication 3] Vitrage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'hydrogel a un module d'élasticité en compression initial E1 de 3 à 30 kPa, de préférence de 3 à 25 kPa, mieux encore de 3 à 20 kPa, voire même de 3 à 15 kPa, ou encore de 4 à 10 kPa, le module d'élasticité en compression initial E1 étant déterminé pour une déformation de 0 à 2 mm sur un échantillon de 35x35x17 mm.
- [Revendication 4] Vitrage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'hydrogel a une force de pénétration est de 5 à 20 N, de préférence de 6 à 15 N, voire même de 6 à 12 N.
- [Revendication 5] Vitrage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la distance de pénétration à rupture de l'hydrogel est de 10 à 35 mm, de préférence de 15 à 30 mm.
- [Revendication 6] Vitrage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le vitrage est transparent.
- [Revendication 7] Vitrage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en

ce que l'hydrogel présente une valeur a^* inférieure à 2, de préférence inférieure à 1, voire même inférieure à 0, , par exemple comprise entre -5 et -0,5, dans l'espace colorimétrique CIELAB.

- [Revendication 8] Vitrage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la première cavité a une épaisseur de 1 à 100 mm, par exemple de 8 à 12 mm, de 14 à 20 mm, de 15 à 30 mm ou encore de 20 à 40 mm.
- [Revendication 9] Vitrage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le vitrage est un vitrage de bâtiment, tel qu'un vitrage de façade, de fenêtre ou de porte, ou un vitrage intérieur.
- [Revendication 10] 10. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'hydrogel est formé à partir d'une composition gélifiante comprenant, par rapport au poids total de la composition :
- 4 à 40% en poids d'un ou plusieurs composés réticulables capables de former un hydrogel,
 - 10 à 60 % en poids d'un ou plusieurs sels,
 - 0,001 à 1% en poids d'un ou plusieurs agents de réticulation,
 - 40 à 90 % en poids d'un véhicule aqueux, et
 - éventuellement 0,001 à 0,1% en poids d'un ou plusieurs initiateurs et/ou catalyseurs de polymérisation.
- [Revendication 11] 1 Vitrage selon la revendication 10, caractérisé en ce que le(s) composé(s) réticulable(s) capable(s) de former un hydrogel est (sont) :
- i) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester ou amide,
 - ii) un monomère vinylique porteur d'un groupe acide carboxylique, ester, ou amide, où ledit groupe est substitué par un groupe acide alkyl-sulfonique, un ester ou un sel de celui-ci, ou
 - un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 12] Vitrage selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que la composition gélifiante est dépourvue de diacrylate de polyéthylène glycol.
- [Revendication 13] 13. Procédé de fabrication d'un vitrage tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 12, comprenant :
- i) la fourniture d'une première et d'une deuxième paroi vitrée,
 - ii) la disposition des première et deuxième parois vitrées de sorte à former une première cavité entre elles,
 - iii) l'introduction d'une composition gélifiante dans la première cavité, et
 - iv) la polymérisation de la composition gélifiante, pour former un hydrogel.

[Fig. 1]

 A dark, dense, and relatively flat mass of foam, indicating low expansion.	 A dark, dense mass of foam that is slightly more rounded and expanded than the first sample.	 A dark mass of foam that is significantly more rounded and expanded, showing a distinct top surface.	 A dark mass of foam that is highly rounded and expanded, with a very distinct, smooth top surface and a clear separation from the base.
Score de moussage : 1	Score de moussage : 2	Score de moussage : 3	Score de moussage : 5



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 927844
FR 2315195

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2020/040570 A1 (COOK VINCENT [GB] ET AL) 6 février 2020 (2020-02-06) * alinéas [0002], [0011] - [0014], [0262], [0263], [0310] - [0321], [0346], [0357], [0375] - [0383] * * tableau 1 * * revendications 1-20 * * figure 1 * -----	1-13	B32B 17/06 C09K 21/00 E06B 5/16
X	US 2016/108661 A1 (TE STRAKE DAVID [DE] ET AL) 21 avril 2016 (2016-04-21) * alinéas [0002], [0012], [0015], [0021] - [0030], [0043] - [0048] * * alinéas [0058] - [0061] * * exemples 1,2 * * revendications 1-21 * * figures 1a,1b * -----	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B32B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 juin 2024		Girard, Sarah	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2315195 FA 927844**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10 - 06 - 2024**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2020040570 A1	06-02-2020	EP 3527365 A1	21-08-2019
		GB 2571087 A	21-08-2019
		PL 3527365 T3	17-10-2022
		US 2020040570 A1	06-02-2020

US 2016108661 A1	21-04-2016	CH 708125 A1	15-12-2014
		CN 105473329 A	06-04-2016
		DK 3003716 T3	26-07-2021
		EP 3003716 A1	13-04-2016
		EP 3124231 A1	01-02-2017
		JP 2016526005 A	01-09-2016
		KR 20160014663 A	11-02-2016
		PL 3003716 T3	22-11-2021
		US 2016108661 A1	21-04-2016
		WO 2014190444 A1	04-12-2014
