

(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
21 décembre 2007 (21.12.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/144369 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B32B 17/10 (2006.01) **C09C 1/30** (2006.01)
C03C 27/12 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2007/055816

(22) Date de dépôt international : 13 juin 2007 (13.06.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06115543.8 15 juin 2006 (15.06.2006) EP

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **AGC
FLAT GLASS EUROPE SA** [BE/BE]; Chaussée de La
Hulpe, 166, B-1170 Bruxelles (Watermael-Boitsfort) (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **BON-
NEFOY, Frédéric** [BE/BE]; GLAVERBEL - Centre R &
D, Rue de l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE). **MATEAN,
Camélia** [BE/BE]; GLAVERBEL - Centre R & D, Rue de
l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE).

(74) Mandataires : **DECAMPS, Alain** etc.; AGC Flat Glass
Europe SA, R & D Centre - Intellectual Property Depart-
ment, 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, DO, 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, ME, 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*

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

(54) Title: FIREPROOF GLASS

(54) Titre : VITRAGE ANTI-FEU

(57) Abstract: The invention relates to "fireproof" glass comprising at least one intumescent layer consisting of a hydrated alkaline silicate arranged between the glass sheets. In order to favour an expansion of the intumescent material well distributed during fire tests, bubble initiation elements are incorporated in the intumescent material or on the surface of the latter.

(57) Abrégé : L'invention concerne les vitrages "anti-feu" comprenant au moins une couche intumescence constituée d'un silicate alcalin hydraté disposée entre des feuilles de verre. Pour favoriser une expansion du matériau intumescent bien distribuée lors des épreuves au feu, des éléments d'initiation de bulles sont incorporés dans le matériau intumescent ou à la surface de celui-ci.

WO 2007/144369 A1

Vitrage anti-feu

La présente invention concerne les vitrages anti-feu comportant un ensemble de feuilles de verre et une ou plusieurs couches d'un silicate alcalin hydraté formant une couche intumescente.

Les vitrages anti-feu présentant ces compositions doivent répondre à une série de conditions difficiles à concilier. Ils doivent en premier garantir une bonne efficacité dans la résistance à l'épreuve du feu. Dans ce sens ils doivent faire obstacle à la propagation des fumées et flammes et constituer un écran contre la propagation de la chaleur notamment par rayonnement. Ces qualités nécessitent de ces vitrages notamment qu'aucune brèche n'apparaisse au moins pendant un certain temps lorsqu'ils sont soumis à l'épreuve du feu

En dehors des propriétés de résistance au feu, les vitrages doivent présenter une bonne transparence et être dépourvus des défauts qui nuisent à leur aspect esthétique. On sait en effet que les couches intumescentes à base de silicate alcalin hydraté peuvent être le siège de diverses altérations soit lors de leur production, soit ultérieurement en raison notamment de leur exposition prolongée à la chaleur ou aux rayonnements UV. Ces défauts se présentent en particulier sous la forme d'un voile ("haze") ou sous forme de bulles.

La maîtrise des compositions de ces silicates alcalins hydratés et celle des conditions production, ont permis pratiquement de s'affranchir de ces défauts, et d'obtenir des produits dont les qualités optiques se maintiennent tout au long de la vie de ces vitrages. Mais apparemment les mesures prises

pour conduire à l'élimination de ces défauts ont mis en évidence une difficulté d'une autre nature.

A l'expérience en effet les vitrages pour lesquels pratiquement aucun défaut optique n'est décelable ont dans certains cas un comportement au feu qui peut se révéler moins satisfaisant pour la raison suivante. Ces vitrages, lorsqu'ils sont soumis aux tests de résistance au feu, peuvent accidentellement projeter des morceaux de verre et de la couche intumescence.

Les inventeurs, sans que l'invention soit liée à cette interprétation, attribuent ce phénomène à l'accumulation locale de vapeur provenant de l'eau du silicate en des points en nombre limité. Autrement dit l'absence des défauts ou des causes de ces défauts dans le matériau intumescent conduirait à concentrer la formation de vapeur jusqu'à produire localement une surpression telle qu'elle aboutirait à l'éclatement du feuilleté. Autrement dit encore la formation de la mousse qui garantit une certaine homogénéité d'expansion du matériau serait contrariée par l'absence de défauts servant en quelque sorte de germes initiateurs pour la formation des bulles, la multiplicité des bulles conduisant à une distribution homogène de celles-ci et à la limitation de leur développement.

Quelle que soit son origine, il est nécessaire de prévenir un tel comportement qui globalement réduit la résistance au feu des vitrages en question.

Les inventeurs ont montré qu'il est possible d'éviter très largement ces projections lors de l'épreuve au feu, en favorisant l'apparition de bulles en de multiples points du vitrage par l'incorporation d'éléments initiateurs ou de nucléation. Les éléments initiateurs sont avantageusement constitués de particules d'un matériau compatible avec le silicate alcalin du vitrage au contact duquel il est placé.

Par ailleurs les particules favorisant la formation de multiples

bulles lorsque le vitrage est soumis au feu, ne doivent pas altérer les qualités optiques initiales des vitrages. Ces mêmes propriétés optiques doivent encore demeurer indépendamment du vieillissement de ces vitrages. Ces qualités optiques font notamment l'objet de détermination selon la norme EN 12 543.

Les particules doivent rester de dimensions très petites et être en quantités limitées pour ne pas conduire à une diffusion significative de la lumière. Avantageusement les particules introduites dans le vitrage présentent des dimensions qui ne dépassent pas 20μ et, de préférence, restent inférieures à 10μ , et de façon particulièrement préférée sont inférieures à 5μ .

Pour minimiser encore l'influence de ces particules sur la transparence du vitrage, on utilise avantageusement des particules d'un matériau dont l'indice de réfraction n'est pas très différent de celui du matériau intumescent lui-même.

Les particules préférées sont des particules de silice. Le verre est un autre matériau constitutif possible.

Le caractère fortement basique de ces silicates alcalins hydratés constituant le matériau intumescent peut conduire à une forme d'attaque superficielle de certains matériaux entrant dans la constitution des particules. Une telle attaque peut éventuellement conduire à une forme de "digestion" partielle qui peut minimiser encore l'incidence de la présence de ces particules sur les propriétés optiques des vitrages selon l'invention.

A l'expérience il est aussi apparu préférable d'utiliser des particules non poreuses ou à porosité limitée, indépendamment de leur composition. Le phénomène n'a pas fait l'objet d'une étude systématique, mais il semble que les particules "non-poreuses" sont plus efficaces dans la prévention des projections des morceaux du vitrage.

Quelle que soit la raison de ce comportement il est préféré d'utiliser des particules dont la surface spécifique ne soit pas trop élevée dans

les dimensions précédemment indiquées. La surface spécifique est de préférence inférieure à $200\text{m}^2/\text{g}$. De façon préférée cette surface n'est pas supérieure à $100\text{m}^2/\text{g}$ et plus avantageusement pas supérieure à $50\text{m}^2/\text{g}$.

Le nombre des particules peut varier très largement compte tenu de leur mode d'action pour favoriser l'apparition locale de multiples micro-bulles lors de l'épreuve au feu. Plus les particules sont nombreuses plus nombreuses sont les bulles formées et plus leurs dimensions sont réduites. Néanmoins pour ne pas risquer d'altérer les qualités optiques dans les conditions d'utilisation normales il est préférable de limiter le nombre des particules à ce qui est raisonnablement nécessaire pour prévenir le risque de projection indiqué précédemment.

Par ailleurs le nombre des particules n'est pas le seul facteur, intervient encore la distribution de celles-ci. Il est avantageux que les particules se distribuent aussi uniformément que possible sur toute la surface du vitrage. C'est le nombre des sites de formation des bulles qui permet en effet de répartir de façon homogène la pression engendrée lors de l'épreuve au feu par l'apparition de ces bulles. Lorsque les bulles apparaissent quasi simultanément en grand nombre, la formation de "poches" de vapeur d'eau peut être évitée.

De préférence le nombre de particules n'est pas inférieur à $5/\text{mm}^2$ de surface de vitrage. Il est avantageusement au moins égal à $20/\text{mm}^2$, et de façon particulièrement préférée au moins $50/\text{mm}^2$.

La quantité de bulles croissant avec les particules présentes, la limite supérieure n'est fonction que de ce qu'au-delà d'un certain nombre aucune amélioration sensible n'est plus constatée, et encore une fois cet accroissement ne peut plus qu'altérer les qualités optiques du vitrage. Pour cette raison on préfère limiter le nombre de particules à 500 par mm^2 , et de préférence à 250 par mm^2 .

Une distribution homogène dans le matériau intumescent est possible. A l'expérience il apparaît néanmoins que le plus important est d'avoir une bonne répartition sur la surface du vitrage. Il semble en effet à peu près indifférent que les particules soient disposées dans le cœur du matériau intumescent ou à l'interface de celui-ci avec la feuille de verre. La faible épaisseur des couches intumescents habituelles -elles n'excèdent pas généralement 3mm et sont le plus souvent de l'ordre de 1 à 2mm- fait sans doute que les bulles se développent dans le matériau ou à sa surface, la pression exercée par ces bulles sur le verre reste à peu près la même.

Il est possible de combiner l'introduction des particules dans la masse du silicate et l'application aux interfaces.

Pour constituer certains vitrages, on utilise une ou plusieurs couches intumescents constituées préalablement. Cette ou ces couches sont alors placées entre les feuilles de verre au moment de l'assemblage du vitrage. Dans ce cas l'introduction des particules peut s'effectuer sur n'importe quelle interface couche intumescence/verre ou entre plusieurs couches intumescents superposées. La localisation précise des particules peut offrir une certaine diversité.

Certains vitrages comprennent aussi l'assemblage d'au moins deux feuilles de verre préalablement revêtues chacune d'une couche intumescence, les deux couches intumescents étant accolées l'une à l'autre. Ce type d'assemblage permet également l'introduction des particules entre les deux couches intumescents avant la réunion de ces couches.

L'application des particules à l'interface verre/silicate peut être réalisée à chaque interface. Mais, pour la même raison qui fait qu'il n'est pas nécessaire de distribuer les particules uniformément dans la masse, il n'apparaît pas non plus nécessaire de traiter toutes les interfaces lorsque l'épaisseur de la couche intumescence reste limitée aux valeurs indiquées ci-dessus. La seule condition à respecter est de bien distribuer les particules sur

la surface du vitrage.

Lorsque les vitrages comportent plusieurs couches de silicate alcalin hydraté, il est préférable de traiter chacune de ces couches comme il a été dit précédemment.

La constitution des vitrages anti-feu comportant une ou plusieurs couches de silicate alcalin se fait le plus usuellement en assemblant des feuilles de verre sur lesquelles une couche de silicate alcalin a été préalablement séchée avec une feuille de verre ou avec une autre feuille de verre comportant également une couche de silicate. L'assemblage peut être fait par étuvage sous vide pour évacuer l'air restant entre les feuilles assemblées. Pour des raisons de coût on préfère cependant procéder à un calandrage des feuilles assemblées. Dans ce cas, pour chasser l'air résiduel, un liquide de liaison est appliqué à l'interface entre la couche intumescence et la feuille de verre qui lui est superposée. Ce liquide est pour l'essentiel exprimé lors du passage sous la calandre. Pour les couches de silicate alcalin hydraté faisant l'objet d'un séchage on utilise couramment la glycérine qui est par ailleurs généralement présente dans la composition du matériau intumescent lui-même.

Les particules destinées à favoriser l'apparition des bulles aux interfaces sont avantageusement appliquées avec la glycérine. De cette façon une distribution régulière est facilement obtenue sans nécessiter de dispositif ou d'opération supplémentaire. Les particules sont simplement dispersées dans la glycérine avant l'application de celle-ci.

L'invention est décrite de façon détaillée dans la suite en faisant référence aux figures qui représentent:

- figure 1, une structure schématique typique d'un vitrage anti-feu;
- figure 2, un mode de réalisation d'un vitrage selon l'invention;

- figure 3, un autre mode de réalisation d'un vitrage selon l'invention;
- figure 4 un exemple de réalisation de vitrage selon l'invention comportant deux couches intumescents;
- la figure 5 est un exemple dans lequel les particules initiatrices sont situées entre deux couches intumescents;
- figure 6, une vue schématique de l'assemblage d'un vitrage selon l'invention comportant un calandrage.

Les vitrages anti-feu selon l'invention comportent typiquement (figure 1) une couche de silicate alcalin hydraté 1 entre deux feuilles de verre 2 et 3.

L'exposition au feu de ces vitrages conduit à l'expansion de multitudes de bulles dans le silicate par évaporation de l'eau qu'il renferme et formation d'une mousse opaque de silicate qui fait écran aux rayonnements et au passage des flammes même lorsque la feuille de verre directement exposée se brise sous le choc thermique. Si l'expansion est irrégulière le risque apparaît de voir la feuille de verre exposée se rompre brutalement avec projection d'un fragment de verre et le plus souvent d'une partie de la couche intumescents comme indiqué par le trait discontinu. Dès lors le vitrage n'assure plus convenablement la protection attendue.

La figure 2 illustre schématiquement en coupe un vitrage constitué selon l'invention. Comme précédemment une couche de matériau intumescents de silicate alcalin hydraté 4 est prise entre deux feuilles de verre 5 et 6. La couche de silicate contient des particules initiatrices de bulles, représentées par des points distribués uniformément dans la masse du silicate. Pour la clarté de la représentation les particules sont apparentes. En pratique selon l'invention leurs dimensions sont choisies de telle sorte qu'elles ne sont pas décelables à l'œil nu. Elles sont par ailleurs en nombre tel qu'elles n'ont pas

d'effet négatif sur les qualités optiques du vitrage.

Pour les raisons indiquées précédemment si la distribution des particules initiatrices de bulles peut se faire dans la masse, une distribution sur la surface du vitrage suffit normalement à assurer l'effet recherché, pour autant que l'épaisseur de la couche de silicate reste dans les limites les plus usuelles. La figure 3 illustre le cas d'un vitrage selon l'invention dans lequel les particules représentées par les lignes de points 7 et 8 sont localisées aux interfaces entre la couche de silicate alcalin hydraté 9 et les deux feuilles de verre 10 et 11.

Dans l'exemple de la figure 3 les deux interfaces comportent des particules d'initiations des bulles. En pratique lorsque la couche intumescence est suffisamment mince l'application sur une seule des interfaces suffit pour garantir un développement uniforme de bulles. La figure 4 illustre une disposition de ce type. Sur cette figure un vitrage anti-feu selon l'invention est composé de trois feuilles de verre 12, 13 et 14 et de deux couches intumescences 15 et 16.

L'assemblage de plusieurs couches intumescences et des feuilles de verre permet d'accroître la résistance au feu.

Dans l'exemple de la figure 4 le positionnement des éléments les uns par rapport aux autres résulte le plus habituellement de la manière dont les éléments constitutifs sont produits. Un vitrage typique comporte par exemple deux feuilles de verre 12 et 14 de 3mm chacune et une feuille 13 de 8mm. Dans ce cas la fabrication la plus usuelle consiste à former les couches intumescences par séchage d'une solution de silicate directement appliquée sur les feuilles de verre 12 et 14. La production d'éléments unitaires identiques est économiquement intéressante. Les deux feuilles portant les couches de silicate séché sont ensuite assemblées à la feuille de verre 13.

Par commodité les particules initiatrices des bulles sont appliquées sur la couche de silicate et se trouvent donc à l'interface avec la

feuille de verre 13 comme représenté par les pointillés 17 et 18.

Dans cette présentation les particules se trouvent à l'interface la plus distante de l'extérieur du vitrage et donc de l'exposition potentielle au choc thermique. En pratique, on constate que ceci ne modifie pas de manière négative le comportement du vitrage vis-à-vis du risque de projection. La présence des particules dans les conditions énoncées ci-dessus permet d'éviter efficacement ces projections.

Une couche intumescence peut être constituée de plusieurs couches accolées. L'exemple de la figure 5 illustre ce type de structure. Dans le cas présenté deux feuilles de verre 27 et 28 préalablement revêtues chacune d'une couche intumescence 25 et 26, sont assemblées en mettant face à face les couches intumescences. L'application des particules représentées par la ligne pointillée 29 dans ce cas peut se situer au cœur de la couche intumescence réunissant les deux couches élémentaires.

Les couches intumescences peuvent encore être constituées à partir de plusieurs feuilles séparées de tout support après leur formation. Dans ce cas l'assemblage peut conduire à disposer les particules soit entre plusieurs feuilles constituant la couche intumescence globale soit à l'interface de cette couche et d'une des feuilles de verre ou encore selon toutes les combinaisons possibles entre les feuilles de matériau intumescent et/ou entre ces feuilles et les feuilles de verre.

La figure 6 illustre un mode d'assemblage des vitrages selon l'invention. Dans cet exemple une feuille de verre 19 sur laquelle une couche de silicate alcalin 20 a été préalablement constituée par séchage d'une solution, est assemblée à une feuille de verre 21 par pression au moyen d'un dispositif de calandrage schématisé par les deux rouleaux 22, 23.

Pour chasser l'air résiduel pris entre la couche de silicate 20 et la feuille de verre 21, on applique habituellement un film de glycérine dont

l'excédent est expulsé sous la pression exercée par la calandre.

Les particules génératrices de bulles selon l'invention, sont avantageusement appliquées au moyen de la glycérine dans laquelle elles sont préalablement dispersées. Le film de glycérine distribue ainsi les particules de manière sensiblement uniforme à l'interface de la feuille de verre 21 et du silicate 20. Ceci est représenté de façon schématique par les pointillés 24.

Des essais sont effectués avec des vitrages comprenant systématiquement des couches intumescents de silicate de sodium hydraté dont le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est de 3,3 la teneur en eau de 25% en poids et qui comportent en outre 15% en poids de glycérine. La couche de silicate est systématiquement de 1,65mm. Les assemblages comportent deux feuilles de verre de 3mm d'épaisseur réunis au moyen de la couche de silicate.

Sans introduction de particules initiatrices de bulles selon l'invention, les vitrages peuvent présenter une moyenne de 3 projections par m^2 de surface lorsqu'ils sont soumis à l'épreuve au feu normalisée (EN 1363-1, EN 1363-2)

Différents initiateurs de bulles sous forme de particules sont essayés. Un initiateur particulièrement préféré est constitué de particules de silice commercialisées par la société AGC sous le nom de "Sunsphere". Trois types de produits sont essayés qui présentent respectivement des surfaces spécifiques de 100 ("NP200"), 50 ("NP 100") et 40 m^2/g ("NP30").

Les particules sont introduites avec la glycérine utilisée lors du calandrage.

La teneur en particules de type "NP30" introduites dans la glycérine est de 5, 10 et 20g/l. Le nombre de particules observé au microscope sur le vitrage s'élève respectivement à 44, 88, 176/ mm^2 .

Ces vitrages sont soumis de la même façon à l'épreuve au feu

normalisée. Pour les quantités respectives de particules les projections pour les teneurs de 5 et 10 g/l sont environ dix fois moins nombreuses que dans les exemples de référence. Pour les essais effectués avec les applications de glycérine contenant 20g/l, les projections n'apparaissent plus du tout.

Le même type d'essai effectué en introduisant les particules de NP100 conduit à la distribution suivante des particules pour 5, 10, 20g/l, à savoir 9, 17 et 40 particules par mm^2 de surface du vitrage. La présence de ces particules réduit de manière satisfaisante le nombre des projections dans le dernier cas (40 particules/ mm^2), pour les deux autres essais le nombre de projection bien que limité reste trop important pour une utilisation satisfaisante.

REVENDICATIONS

1. Vitrage anti-feu comprenant au moins une couche intumescente constituée d'un silicate alcalin hydraté disposée entre des feuilles de verre, dans lequel pour favoriser une expansion bien distribuée lors des épreuves au feu, des éléments d'initiation de bulles sont introduits dans le matériau intumescent.

2. Vitrage selon la revendication 1 dans lequel les éléments initiateurs de bulles sont constitués de particules solides au contact du matériau de la couche intumescente.

3. Vitrage selon la revendication 2 dans lequel les particules solides sont de dimensions au plus égales à 20μ et de préférence au plus égales à 10μ .

4. Vitrage selon l'une des revendications 2 ou 3 dans lequel les particules d'initiation de bulles sont d'un matériau dont la surface spécifique n'est pas supérieure à $200\text{m}^2/\text{g}$ et de préférence pas supérieure à $100\text{m}^2/\text{g}$.

5. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel les particules initiatrices de bulles sont constituées de poudre de silice.

6. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel les particules initiatrices de bulles sont constituées de poudre de verre.

7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel les éléments d'initiation des bulles sont introduits dans le vitrage à raison d'au moins 5 et de préférence $20/\text{mm}^2$ de surface la couche traitée.

8. Vitrage selon la revendication 7 dans lequel les éléments

d'initiation des bulles sont introduits dans le vitrage à raison d'au moins 50/mm² de surface la couche traitée.

9. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel les éléments initiateurs de bulles sont dispersés dans le matériau constituant la couche intumescence.

10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel les éléments initiateurs de bulles sont préférentiellement appliqués sur une ou plusieurs interfaces verre/matériau intumescent.

11. Vitrage selon la revendication 10 dans lequel les éléments initiateurs de bulles sont appliqués par introduction dans le liquide facilitant l'évacuation de l'air lorsque les vitrages sont assemblés par calandrage.

12. Vitrage selon la revendication 11 dans lequel les éléments initiateurs de bulles sont mis en suspension dans de la glycérine.

Fig.1

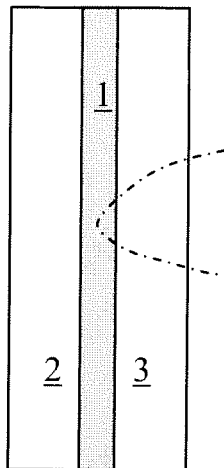


Fig.2

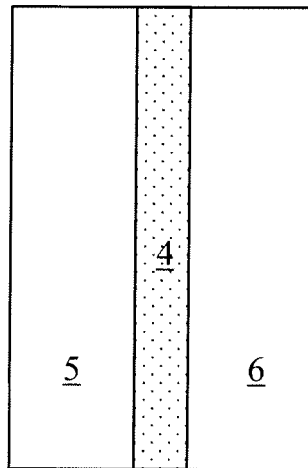


Fig.3

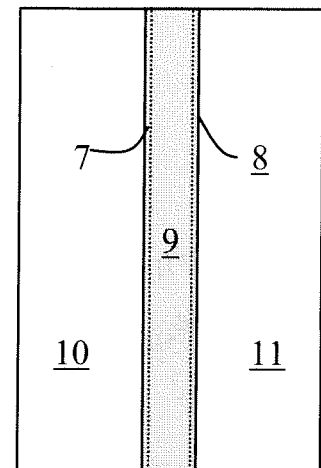


Fig.4

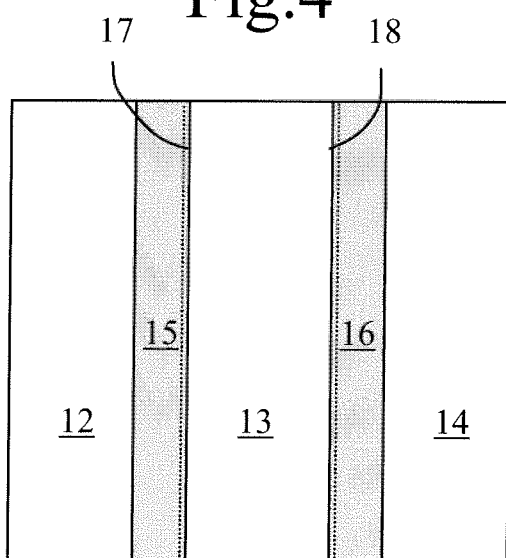


Fig.5

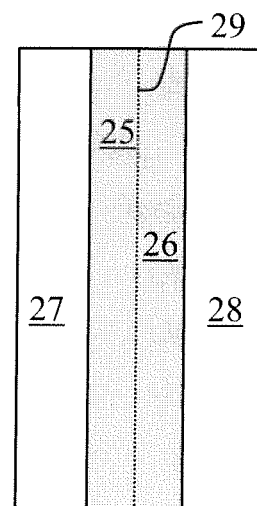
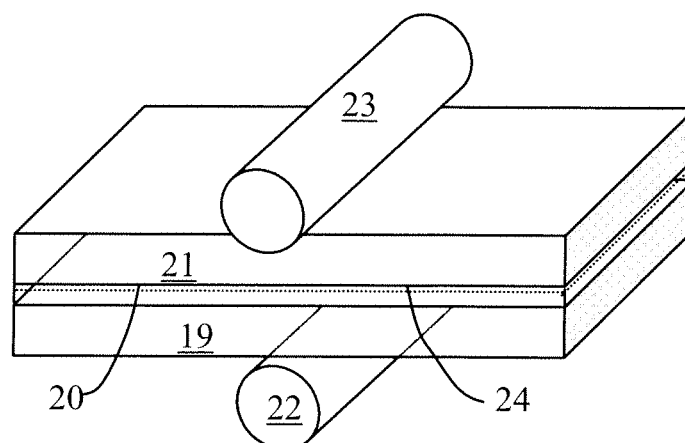


Fig.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/055816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B32B17/10 C03C27/12
 ADD. C09C1/30

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 C09C

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)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y	DE 10 2004 031785 A1 (DEGUSSA [DE]) 26 January 2006 (2006-01-26) paragraphs [0006] - [0015]; claims	1-5,7-10
Y	US 6 521 347 B1 (ANDERSON JERREL CHARLES [US] ET AL) 18 February 2003 (2003-02-18) column 3, line 11 - line 67 column 6; claims 1,2; example 1	1-5,7-10
Y	US 4 707 304 A (GOMEZ I LUIS [US]) 17 November 1987 (1987-11-17) column 3, line 64 - column 4, line 32	1-3,5, 7-9
A	FR 2 679 549 A1 (GLAVERBEL [BE]) 29 January 1993 (1993-01-29) page 3, line 32 - page 6, line 10 page 13, line 22 - line 32; claims 1,5,7,9; example 1	1,2,4,5, 9

☐ 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

14 September 2007

Date of mailing of the international search report

24/09/2007

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

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/055816

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102004031785 A1	26-01-2006	CN 1980861 A	13-06-2007
		EP 1761461 A1	14-03-2007
		WO 2006002773 A1	12-01-2006
US 6521347	B1	18-02-2003	NONE
US 4707304	A	17-11-1987	AU 585109 B2 08-06-1989
			AU 6684986 A 25-06-1987
			CA 1308844 C 13-10-1992
			CS 8609770 A2 12-07-1990
			DE 3687642 D1 11-03-1993
			DE 3687642 T2 12-08-1993
			EP 0227631 A2 01-07-1987
			GR 3007013 T3 30-07-1993
			IN 168647 A1 11-05-1991
			JP 62169637 A 25-07-1987
			MX 163462 B 18-05-1992
			ZA 8609632 A 30-09-1987
FR 2679549	A1	29-01-1993	AT 400321 B 27-12-1995
			AT 149892 A 15-04-1995
			AU 653410 B2 29-09-1994
			AU 1950792 A 28-01-1993
			BE 1006494 A3 13-09-1994
			CH 684396 A5 15-09-1994
			CZ 9202277 A3 17-02-1993
			DE 4224053 A1 28-01-1993
			ES 2059246 A2 01-11-1994
			GB 2258422 A 10-02-1993
			IT 1257382 B 15-01-1996
			JP 2997136 B2 11-01-2000
			JP 5245975 A 24-09-1993
			LU 88152 A1 15-02-1993
			NL 9201306 A 16-02-1993
			NO 922929 A 25-01-1993
			SE 505978 C2 27-10-1997
			SE 9202140 A 25-01-1993
			SK 227792 A3 09-11-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2007/055816

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. B32B17/10 C03C27/12
 ADD. C09C1/30

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 C09C

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,Y	DE 10 2004 031785 A1 (DEGUSSA [DE]) 26 janvier 2006 (2006-01-26) alinéas [0006] - [0015]; revendications -----	1-5,7-10
Y	US 6 521 347 B1 (ANDERSON JERREL CHARLES [US] ET AL) 18 février 2003 (2003-02-18) colonne 3, ligne 11 - ligne 67 colonne 6; revendications 1,2; exemple 1 -----	1-5,7-10
Y	US 4 707 304 A (GOMEZ I LUIS [US]) 17 novembre 1987 (1987-11-17) colonne 3, ligne 64 - colonne 4, ligne 32 -----	1-3,5, 7-9
A	FR 2 679 549 A1 (GLAVERBEL [BE]) 29 janvier 1993 (1993-01-29) page 3, ligne 32 - page 6, ligne 10 page 13, ligne 22 - ligne 32; revendications 1,5,7,9; exemple 1 -----	1,2,4,5, 9



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

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 septembre 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/09/2007

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

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2007/055816

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 102004031785 A1	26-01-2006	CN 1980861 A	13-06-2007
		EP 1761461 A1	14-03-2007
		WO 2006002773 A1	12-01-2006
US 6521347 B1	18-02-2003	AUCUN	
US 4707304 A	17-11-1987	AU 585109 B2	08-06-1989
		AU 6684986 A	25-06-1987
		CA 1308844 C	13-10-1992
		CS 8609770 A2	12-07-1990
		DE 3687642 D1	11-03-1993
		DE 3687642 T2	12-08-1993
		EP 0227631 A2	01-07-1987
		GR 3007013 T3	30-07-1993
		IN 168647 A1	11-05-1991
		JP 62169637 A	25-07-1987
		MX 163462 B	18-05-1992
		ZA 8609632 A	30-09-1987
FR 2679549 A1	29-01-1993	AT 400321 B	27-12-1995
		AT 149892 A	15-04-1995
		AU 653410 B2	29-09-1994
		AU 1950792 A	28-01-1993
		BE 1006494 A3	13-09-1994
		CH 684396 A5	15-09-1994
		CZ 9202277 A3	17-02-1993
		DE 4224053 A1	28-01-1993
		ES 2059246 A2	01-11-1994
		GB 2258422 A	10-02-1993
		IT 1257382 B	15-01-1996
		JP 2997136 B2	11-01-2000
		JP 5245975 A	24-09-1993
		LU 88152 A1	15-02-1993
		NL 9201306 A	16-02-1993
		NO 922929 A	25-01-1993
		SE 505978 C2	27-10-1997
		SE 9202140 A	25-01-1993
		SK 227792 A3	09-11-1994