

(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
25 octobre 2007 (25.10.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/118886 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B32B 17/06 (2006.01) **E04B 1/94** (2006.01)
C03C 27/12 (2006.01) **G01N 3/08** (2006.01)
C09K 21/02 (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2007/053774

(22) Date de dépôt international : 18 avril 2007 (18.04.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06112749.4 19 avril 2006 (19.04.2006) EP

(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).

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **ALDEN-HOFF, Olivier** [BE/BE]; GLAVERBEL - Centre R & D, Rue de l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE). **DURY, Bertrand** [BE/BE]; GLAVERBEL - Centre R & D, Rue de l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE).

(74) Mandataire : **LE VAGUERESE, Sylvain**; GLAVERBEL - Centre R & D, Department Intellectual Property, Rue de l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE).

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 abréviations, 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 GLAZING

(54) Titre : VITRAGE ANTI-FEU

(57) Abstract: The invention concerns an E 60 or EW 60 class fireproof glazing, comprising a laminated assembly of glass sheets assembled by means of at least one intumescent layer based on sodium silicate, characterized in that the creep temperature "Td" of the layer is not less than 440°C.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un vitrage anti-feu de classe E 60 ou EW 60, comprenant un ensemble feuilleté de feuilles de verre réunies au moyen d'au moins une couche intumescence à base de silicate de sodium, caractérisé en ce que la température "Td" de fluage de la couche est au moins de 440°C.

WO 2007/118886 A1

Vitrage anti-feu

La présente invention concerne les vitrages anti-feu comprenant des feuilles de verre associées à une ou plusieurs couches de silicate alcalin hydraté. L'exposition au feu de ces vitrages engendre la formation d'une mousse opaque qui s'oppose à la transmission des radiations et maintient les feuilles de verre auxquelles la ou les couches de silicate alcalin sont associées. L'invention concerne plus particulièrement les vitrages en question dont la couche intumescence est préparée par séchage d'une solution de silicates alcalins.

L'invention vise encore plus particulièrement les vitrages dont la couche intumescence est constituée de silicates principalement de sodium.

Les vitrages anti-feu sont qualifiés en fonction de leur capacité de résistance à des épreuves normalisées. Trois qualités sont analysées, l'étanchéité aux flammes (E), l'écran au rayonnement (W) et l'isolation (I) formés par la mousse développée par la couche de silicate exposée à une forte élévation de température. La classification est faite en fonction du temps pendant lequel les vitrages testés offrent les propriétés en question, comme décrit dans les normes EN1363, EN1364-1, EN13501-2 et EN357. Traditionnellement les vitrages sont classés par tranche de 30 minutes de résistance : 30, 60, 90 minutes etc. Ces produits portent la marque E, EW ou EI suivant qu'ils offrent l'étanchéité seule, l'étanchéité et l'écran au rayonnement, ou l'étanchéité et l'isolation. Ce sigle est suivi du nombre indiquant le temps de protection en minutes. Parmi les produits pour lesquels le caractère isolant n'est pas particulièrement recherché, de très loin la grande majorité des produits commercialisés sont du type E 30 ou EW 30. Les produits E 60 ou EW 60 représentent une part de marché nettement plus restreinte, et des produits de résistance supérieure ne

sont éventuellement fabriqués à l'heure actuelle qu'à la demande et pour des applications très exceptionnelles, et dans ce dernier cas le plus souvent dans des dimensions restreintes inhabituelles qui font que les performances demandées sont moins difficiles à atteindre.

5 S'agissant de produits d'une certaine manière banalisés et dans les dimensions les plus usuelles, les vitrages E(W)30 et E(W)60 sont préparés dans des conditions qui doivent être les plus économiques possibles. Pour cette raison les éléments qui les constituent doivent être standardisés. Pour cette raison en particulier les
10 couches de matériau intumescent sont ordinairement toujours préparées à partir des matières premières les plus usuelles dans le commerce et pour cette raison les moins coûteuses.

Pour la préparation des couches intumescents la matière première de base est constituée solutions de silicates alcalins qui
15 trouvent des applications dans des industries les plus variées, produits d'entretien, peintures... Dans cette catégorie, les solutions de silicates alcalins, avec parfois quelques variations dans les éléments qui les constituent, se caractérisent par une teneur en matière sèche de l'ordre de 35% et un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ voisin de 3,3. La fluidité de
20 ces solutions et leur stabilité dans le temps concourent de façon significative au choix de ces solutions.

La production des couches intumescents à partir de solutions de silicates alcalins s'est développée logiquement à partir de ces produits les plus usuels. Cette façon de procéder conditionne le
25 processus de préparation des couches et notamment le cycle de séchage auquel la solution est soumise. A l'expérience les inventeurs ont aussi constaté que ce choix implique des contraintes et des limitations pour ce qui concerne les structures et qualités des vitrages comprenant ces couches intumescents. Néanmoins le bénéfice de la commodité de

mise en œuvre industrielle d'un produit unique ou au moins d'un nombre limité de produits (les solutions de silicate indiquées ci-dessus) prévaut. Le fait de ne constituer de réserve que d'un seul ou d'un petit nombre de composants, le fait aussi de ne produire qu'un seul type de
5 couche ou un nombre limité de couches intumescents dans des installations fonctionnant suivant un mode donné, se sont imposés à la pratique.

Par ailleurs les vitrages utilisés antérieurement avaient été optimisés pour répondre aux exigences des normes en vigueur dans ce
10 domaine. Les normes ISO ont été récemment remplacées par des normes EN qui s'avèrent plus contraignantes en particulier dans les caractéristiques de résistance au feu, mais aussi dans le domaine des qualités mécaniques. Pour ce dernier, le changement concerne ce qui est désigné notamment comme résistance au "choc mou". Cette
15 résistance tient compte de la nécessité pour ces produits, utilisés comme vitrages intérieurs, portes, fenêtres etc, de garantir les personnes contre le danger de rupture de ces vitrages. En raison de leur mode de fabrication, les feuilles de verre qui entrent dans leur composition ne peuvent en effet être trempées.

20 Le changement des normes a pour conséquence de nécessiter l'amélioration des produits tout en s'efforçant de conserver dans la mesure du possible les structures essentielles qui les constituent, à savoir le nombre et l'épaisseur des feuilles de verre et le nombre correspondant des couches intumescents associées à ces feuilles de
25 verre.

Dans les dimensions usuelles les contraintes nouvelles liées à ces normes, ne soulèvent pas de difficulté pour ce qui concerne les vitrages de type E 30. Pour les vitrages E 60 les produits les plus banals présentent des caractéristiques qui se situent à la limite de celles

requis en terme de temps de résistance. Compte tenu des multiples variables qui peuvent intervenir dans les performances de ces vitrages, il est inévitable qu'ils présentent une certaine fluctuation autour des valeurs de référence. Cette situation n'est pas satisfaisante.

5 Pour modifier le moins possible la production des vitrages tout en améliorant leur propriété globale de résistance au feu, un moyen consiste à utiliser des châssis dits "isolés" en remplacement de châssis "non-isolés" utilisés traditionnellement en raison de leur moindre coût. Cette façon de procéder ne répond pas à l'objectif qui est
10 de parvenir à des structures présentant à la fois les propriétés de résistance satisfaisant aux normes en vigueur tout en maintenant la production au coût le plus bas. Une autre solution consiste à élaborer des structures plus complexes comportant par exemple un nombre de couches et donc de feuilles de verre plus grand pour accroître la
15 résistance au feu. Cette façon de procéder n'est pas non plus satisfaisante dans la mesure où elle impose des structures plus lourdes et significativement plus coûteuses.

Les inventeurs ont montré qu'il était possible de répondre aux exigences nouvelles sans modifier la structure des vitrages
20 antérieurs, en conférant aux couches intumescents utilisées une température de fluage "Td" accrue. La mesure de cette température est explicitée plus loin.

Ces exigences de classe E60 et EW 60 sont satisfaites avantageusement pour des vitrages disposés dans des châssis non
25 isolés.

Elles le sont également avantageusement selon l'invention pour des vitrages testés de dimensions égales ou supérieures à 2m².

Les exigences nouvelles n'étant pas radicalement différentes des précédentes, l'accroissement de résistance à l'épreuve au feu peut être relativement limité. A l'expérience les inventeurs ont montré qu'un accroissement de quelques dizaines de degrés de la
5 température Td des couches intumescentes suffisait pour satisfaire ces exigences.

Les couches intumescentes à base de silicates de sodium utilisées dans les vitrages selon l'invention présentent une Td qui n'est pas inférieure à 440°C et de préférence pas inférieure à 450°C. De
10 manière particulièrement préférée les couches intumescentes des vitrages selon l'invention présentent une Td au moins égale à 460°C.

L'accroissement de Td des couches intumescentes selon l'invention est obtenu avantageusement par l'utilisation de silicates alcalins dont le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est au moins égal à 3,5, et
15 de préférence au moins égal à 3,8.

L'accroissement du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est obtenu de préférence en partant de solutions de silicates disponibles dans le commerce et présentant ce même rapport. Si les solutions les plus usuelles présentent un rapport de l'ordre de 3,3 comme indiqué
20 précédemment, il est possible de se procurer des solutions ayant un rapport un peu plus élevé. Les producteurs sollicités proposent ainsi des solutions dont le rapport est de 3,85, et 4,1 et le cas échéant encore un peu plus élevé. Mais partant de solutions de silicates stables préparées industriellement, le rapport ne dépasse pas 5. Au-delà de ces valeurs
25 pour rester stables, comme indiqué plus loin, les solutions devraient être trop diluées. Leur utilisation serait alors écartée pour des raisons de coût du séchage.

De façon préférée le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ dans les couches intumescents des vitrages selon l'invention est dans le domaine de 3,5 à 5 et de préférence de 3,8 à 4,5.

Le choix d'utiliser des solutions de silicates de sodium
5 ayant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ plus élevé, n'est pas sans conséquence sur la mise en œuvre de ces produits. Les solutions de silicates industrielles disponibles, montrent que l'augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ s'accompagne nécessairement d'une diminution de la teneur en matière sèche ou, ce qui est équivalent, d'un accroissement de la teneur en eau.
10 La raison en est que plus le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est élevé plus les solutions tendent à former spontanément des gels si parallèlement la teneur en eau n'est pas accrue. Pour conserver leur stabilité et leur fluidité, les compositions de silicates à rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ élevé doivent, soit être réfrigérées, ce qui impose des moyens inhabituels, soit être
15 plus diluées.

La contrepartie de l'utilisation de compositions dont le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est plus élevé, lorsque l'on utilise des solutions industrielles de silicates est donc de devoir traiter une composition contenant un peu plus d'eau. En conséquence, pour parvenir aux
20 couches présentant les teneurs en eau traditionnellement présentes, il est nécessaire d'effectuer un séchage un peu plus poussé.

A titre indicatif des solutions industrielles de silicates de sodium, en fonction du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, présentent les teneurs en eau pondérales suivantes :

25

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	2,7	3,0	3,3	4,0
H_2O %	55	60	65	70

On voit que la teneur en eau pour les solutions passant d'un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 3,3 à 4 n'augmente que de 5%. La modification des opérations de séchage peut donc être relativement limitée.

Une autre conséquence de l'accroissement de la Td et par suite du rapport molaire, est une modification des caractéristiques "mécaniques" de ces couches.

Parmi les nombreuses exigences attachées aux vitrages anti-feu considérés, figure aussi l'obligation pour des raisons de sécurité, de résistance à ce qui est désigné sous le nom de "choc mou".
10 Cette propriété est garante de la sécurité des personnes en cas de heurt des vitrages, en dehors des conditions d'exposition au feu. La résistance au choc mou nécessaire doit satisfaire à la norme EN 12600.

L'accroissement du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, toutes conditions égales par ailleurs, fait perdre un peu de sa "plasticité" à la
15 couche intumescence. Des moyens existent pour rehausser cette plasticité et notamment l'introduction ou, le plus souvent, l'accroissement de la teneur en additifs connus pour leur action dans ce sens. Parmi les produits couramment utilisés figurent les polyols et en particulier la glycérine et l'éthylène glycol.

20 Mais la modification de plasticité correspondant à cette modification limitée du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, reste de peu d'ampleur. Si le cas échéant elle peut nécessiter les mesures correctives indiquées ci-dessus dans le cas des vitrages les moins performants en raison de leur structure très simple, les vitrages un peu plus complexes
25 échappent en règle générale à cette nécessité. Par exemple un vitrage typique E 30 est constitué de deux feuilles de verre de 3mm chacune liée par une couche intumescence de 1,5mm. La caractéristique "résistance au choc mou" de ce type de vitrage peut être sensible à la modification du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. A l'inverse un vitrage typique E 60

constitué par exemple de trois feuilles de verre respectivement de 3, 8 et 3mm d'épaisseur, et de deux couches intumescents chacune de 1,5mm d'épaisseur, conserve sans difficulté la résistance au choc mou requise lorsque l'on accroît un peu le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

5 En dehors du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, les compositions des couches intumescents se caractérisent par une teneur en eau de 20 à 35% en poids de la couche, et de préférence de 22 à 31%. Le choix de ces teneurs résulte de compromis entre le coût des opérations de séchage, les propriétés anti-feu et également les conditions qui
10 garantissent la transparence des vitrages à leur production comme dans le temps. En particulier il s'agit de faire en sorte que les vitrages en question ne développent pas de bulle ou de voile ("haze") au cours de périodes qui s'étendent sur des années et que l'on simule en laboratoire sur des périodes de temps limitées en mettant en œuvre des conditions
15 beaucoup plus sévères.

 On sait, comme rappelé ci-dessus, que les produits actuellement sur le marché, en plus des silicates renferment fréquemment des additifs, et en particulier un ou plusieurs polyols, notamment la glycérine. Ces polyols peuvent se substituer en partie à
20 l'eau dans les compositions de silicate tout en améliorant les qualités "plastiques" des couches séchées. Lorsque des produits de cette nature sont présents dans la composition utilisée selon l'invention, leur teneur dans la couche après séchage n'excède pas 25% en poids, et de préférence 20% en poids. Cette teneur est avantageusement supérieure
25 ou égale à 5% en poids et de préférence supérieure à 6%.

 De la même façon les compositions utilisées pour la formation des couches intumescents peuvent contenir des sucres qui complètent l'action des polyols.

D'autres additifs traditionnels sont constitués par les composés de type TEOS (tétraéthyl-orthosilicate) ou MTEOS (trimethoxy-méthyl-silane). Ces composés sont introduits dans les couches notamment pour en améliorer les propriétés mécaniques. Leur introduction se fait à des teneurs qui ne dépassent pas 3% en poids de la couche.

Il est encore connu d'introduire des composés aminés, et notamment l'urée, qui améliorent la formation de mousses homogènes lors de l'expansion sous l'effet de la chaleur. Selon l'invention les composés aminés de préférence n'excèdent pas 2% en poids de la couche. D'autres composés aminés tels que le TMAH (tétraméthylamine hydroxyde) ou un sel de celui-ci, peuvent améliorer le comportement au vieillissement (haze).

Par ailleurs pour faciliter le contact de la couche intumescence avec le substrat sur lequel elle est déposée pour effectuer le séchage, des agents tensioactifs sont fréquemment introduits dans les compositions initiales.

L'opération de séchage, nécessaire selon l'invention, est effectuée sur une solution disposée sous en couche peu épaisse. A cet effet la composition liquide est coulée sous forme d'un film d'épaisseur uniforme sur un support qui peut être constitué de façon traditionnelle par une feuille de verre destinée à faire partie du vitrage final. Comme dans les techniques antérieures la feuille recouverte par la solution est introduite dans une enceinte régulée en température et humidité. L'air chauffé circulant dans l'enceinte entraîne progressivement une partie de l'eau contenue dans la solution. Le séchage peut aussi être réalisé de façon connue la composition étant déposée en couche mince sur un support flexible constituant un support temporaire ou non. Dans le premier cas la couche est séparée après séchage, dans le second le

support flexible peut être incorporé au vitrage final avec la couche intumescence qu'il supporte pendant l'opération de séchage.

Le séchage de la solution est effectué jusqu'à ramener la teneur en eau aux valeurs indiquées ci-dessus. Il se poursuit
5 normalement même après que la solution ait formé un gel.

Les exemples suivants illustrent de façon détaillée des modes de réalisation de compositions et de vitrages comportant les couches intumescences préparées à partir de ces compositions.

Les valeurs de température "Td" sont déterminées de la
10 façon suivante. Un vitrage est formé de deux feuilles de verre entre lesquelles est incluse la couche anti-feu à caractériser. On découpe un échantillon carré de 50mm de côté que l'on perce d'un trou central de 15mm de diamètre. L'échantillon est pré-expansé à 230°C pendant 30 minutes puis refroidi à température ambiante. La mesure de Td
15 s'effectue dans un four-dôme (de marque TONININDUSTRIE, modèle 5705) avec régulation de température, dispositif de mise en charge, thermocouples de mesure et dispositif de mesure différentielle. A l'aide de cales en alumine, l'échantillon est positionné à butée, contre le palpeur inférieur, qui caractérise ainsi la face inférieure de l'échantillon.
20 Le second palpeur traverse l'échantillon par le trou central et caractérise ainsi la face supérieure de l'échantillon. Une charge de 2.5kg est appliquée sur l'échantillon. Par mesure différentielle des deux palpeurs, on suit la dilatation/compression de l'échantillon lorsque la température augmente de 5°C/minute. La température Td est celle à
25 laquelle l'échantillon commence à fluer, ce qui se traduit par un écrasement de la couche.

Exemple 1.

La composition de base est constituée par une solution de silicate de sodium présentant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3,9 et une teneur en eau initiale de 70% en poids.

La composition est appliquée sur une feuille de verre de
5 3mm d'épaisseur.

Les feuilles portant cette solution sont disposées dans une enceinte de séchage dans laquelle circule un courant d'air à température et humidité contrôlées. Après plusieurs dizaines d'heures, on obtient une couche séchée de 1,5mm d'épaisseur qui renferme en
10 poids:

- 25% d'eau
- 13,5% de glycérine
- 0,9% de TMAH.

La température de fluage T_d de la couche obtenue est
15 mesurée à 462°C.

Une couche "traditionnelle" préparée dans les mêmes conditions mais avec un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3,35, présente une T_d de 428°C.

Deux feuilles dont la couche intumescence présente cette
20 T_d de 462°C sont assemblées avec une feuille de verre centrale de 8mm d'épaisseur au cours d'une opération d'étuvage. Le vitrage feuilleté ainsi constitué est disposé dans un châssis constitué d'un simple profilé en acier, non isolé (modèle "Presto" commercialisé sous le nom "Foster") et soumis au test au feu dans les conditions de la norme EN
25 1364-1.

Pour cet essai les dimensions maximales sont de 900x2200mm, dimensions qui incluent la très grande majorité des produits utilisés dans la pratique.

Le vitrage selon l'invention atteint ainsi 62 minutes.

5 Exemple 2.

Une composition analogue à celle de l'exemple 1 est préparée à partir d'une solution de silicate de sodium de rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 4,5 et de teneur en eau 82% en poids.

10 Les solutions sont séchées comme précédemment. La couche intumescence préparée de 1,8mm d'épaisseur présente la composition suivante:

- 22% d'eau
- 19% de glycérine.

15 La température de fluage de la couche ainsi produite est mesurée à 517°C

Un vitrage constitué comme précédemment avec une feuille de verre centrale de 8mm d'épaisseur, soumis à l'épreuve au feu présente une résistance de 66 minutes.

Exemple 3.

20 Une composition analogue à celle de l'exemple 1 est préparée à partir d'une solution de silicate de sodium de rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 4,15 et de teneur en eau 75% en poids.

25 Les solutions sont séchées comme précédemment. La couche intumescence préparée de 1,1mm d'épaisseur, présente la composition suivante:

- 30% d'eau
- 7% de glycérine
- 2% de TMAH.

La température de fluage de la couche ainsi produite est
5 mesurée à 494°C.

Un vitrage constitué comme précédemment de deux feuilles comportant la couche intumescence, associées à une feuille centrale, soumis à l'épreuve au feu présente une résistance de 64 minutes.

10 Exemple 4.

Trois feuilles préparées à l'exemple 1 sont assemblées avec une quatrième feuille de verre de 3mm d'épaisseur en une structure comprenant donc 4 feuilles de verre et 3 couches intumescences.

Le vitrage ainsi constitué soumis à l'épreuve normalisée
15 résiste 72 minutes au feu.

REVENDICATIONS

1. Vitrage anti-feu de classe E 60 ou EW 60, comprenant un ensemble feuilleté de feuilles de verre réunies au moyen d'au moins une couche intumescence à base de silicate de sodium, caractérisé en ce que la température "Td" de fluage de la couche est au
5 moins de 440°C.
2. Vitrage selon la revendication 1 dans lequel la température Td de la couche intumescence à base de silicate de sodium est au moins de 450°C.
3. Vitrage selon l'une des revendications précédentes
10 de classe E 60 ou EW 60 sur test en châssis métallique non isolé.
4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes de classe E 60 ou EW 60 sur test effectué sur échantillons de dimensions supérieures à 2 m².
5. Vitrage selon l'une des revendications précédentes
15 dans lequel le matériau de la couche intumescence présente un rapport molaire SiO₂/Na₂O est dans le domaine de 3,5 à 5.
6. Vitrage selon la revendication 5 dans lequel le rapport molaire SiO₂/Na₂O est dans le domaine de 3,8 à 4,5.
7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes
20 dans lequel le matériau des couches intumescences présente une teneur en eau de 20 à 35% en poids de la couche intumescence.

8. Vitrage selon la revendication 7 dans lequel le matériau des couches intumescents présente une teneur en eau de 22 à 31% en poids de la couche intumescence.

5 9. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel le matériau des couches intumescents présente une teneur en polyols qui n'excède pas 25% en poids de la couche.

10. Vitrage selon la revendication 9 dans lequel le matériau des couches intumescents présente une teneur en glycérine comprise entre 5 et 20% en poids de la couche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/053774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B32B17/06 C03C27/12 C09K21/02
 ADD. E04B1/94 G01N3/08

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 C09K E06B E04B C04B C09D G01N

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/19422 A (GLAVERBEL; GOELFF, PIERRE; MOUSSIAUX, PIERRE; MICHEL, BRUNO; DALLENOGA) 22 April 1999 (1999-04-22) page 2, line 13 - page 3, line 34 -----	1
P,Y	PILKINGTON UK: "Glass for Fire-Resistance"[Online] XP002400801 Retrieved from the Internet: URL:http://www.mace.manchester.ac.uk/project/research/structures/strucfire/DataBase/References/Pilkington_Glass%20for%20fire%20Resistance.pps> [retrieved on 2006-09-28] page 67 - page 69 ----- -/--	1

☒ 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June 2007

Date of mailing of the international search report

19/06/2007

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Lindner, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/053774

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 044 801 A (PILKINGTON DEUTSCHLAND AG; FLACHGLAS AKTIENGESELLSCHAFT) 18 October 2000 (2000-10-18) page 2, column 1, line 3 - line 42 page 3, column 3, line 44 - line 54 page 3, column 4, line 51 - page 4, column 5, line 3 page 4, column 6, line 38 - line 42 -----	1-4,7-10
X	US 6 379 825 B1 (GOELFF PIERRE ET AL) 30 April 2002 (2002-04-30) column 2, line 40 - column 3, line 40 column 5, line 3 - line 26 example 1; table -----	1-6,9,10
Y	EP 1 577 276 A (GLAVERBEL) 21 September 2005 (2005-09-21) paragraph [0010] - paragraph [0016]; claims 10-12 -----	1-10
Y	FR 2 607 491 A (GLAVERBEL) 3 June 1988 (1988-06-03) page 4, line 2 - page 6, line 31 -----	1-10
A	FR 2 679 549 A (GLAVERBEL) 29 January 1993 (1993-01-29) example 1 -----	1,2,5-8
A	WO 00/50235 A (VETROTECH SAINT-GOBAIN AG; FROMMELT, SIMON; GELDERIE, UDO) 31 August 2000 (2000-08-31) claims; examples 1,2 -----	1-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 225 (C-189), 6 October 1983 (1983-10-06) & JP 58 120548 A (ASAHI GLASS KK), 18 July 1983 (1983-07-18) abstract -----	5-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 337 (C-1217), 27 June 1994 (1994-06-27) & JP 06 080461 A (YASUO YOKOI; others: 02), 22 March 1994 (1994-03-22) abstract -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/053774

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9919422	A	22-04-1999	AT 273365 T AU 9424998 A DE 69825617 D1 DE 69825617 T2 EP 1027405 A1	15-08-2004 03-05-1999 16-09-2004 04-08-2005 16-08-2000
EP 1044801	A	18-10-2000	DE 19916506 C1 JP 2000344553 A	13-07-2000 12-12-2000
US 6379825	B1	30-04-2002	AT 259873 T AU 9424798 A WO 9919421 A1 CN 1276001 A DE 69821789 D1 DE 69821789 T2 EP 1027404 A1 JP 2001520257 T NO 20001970 A PL 339839 A1 RU 2214372 C2	15-03-2004 03-05-1999 22-04-1999 06-12-2000 25-03-2004 30-12-2004 16-08-2000 30-10-2001 29-05-2000 02-01-2001 20-10-2003
EP 1577276	A	21-09-2005	CN 1946643 A WO 2005090255 A2	11-04-2007 29-09-2005
FR 2607491	A	03-06-1988	AT 394519 B AT 307787 A AU 592022 B2 AU 8181487 A BE 1001381 A3 CH 674006 A5 DE 3740330 A1 DK 631787 A ES 2013326 A6 GB 2199535 A IT 1211551 B JP 2553366 B2 JP 63160833 A LU 86691 A1 NL 8702830 A NO 874871 A SE 465268 B SE 8704764 A US 4873146 A	27-04-1992 15-10-1991 21-12-1989 02-06-1988 17-10-1989 30-04-1990 16-06-1988 02-06-1988 01-05-1990 13-07-1988 03-11-1989 13-11-1996 04-07-1988 14-07-1988 01-07-1988 02-06-1988 19-08-1991 02-06-1988 10-10-1989
FR 2679549	A	29-01-1993	AT 400321 B AT 149892 A AU 653410 B2 AU 1950792 A BE 1006494 A3 CH 684396 A5 CZ 9202277 A3 DE 4224053 A1 ES 2059246 A2 GB 2258422 A IT 1257382 B JP 2997136 B2 JP 5245975 A LU 88152 A1	27-12-1995 15-04-1995 29-09-1994 28-01-1993 13-09-1994 15-09-1994 17-02-1993 28-01-1993 01-11-1994 10-02-1993 15-01-1996 11-01-2000 24-09-1993 15-02-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/053774

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2679549	A	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
WO 0050235	A 31-08-2000	AT 320343 T	15-04-2006
		CZ 20013088 A3	16-10-2002
		EP 1161343 A1	12-12-2001
		JP 2002537211 A	05-11-2002
		US 2006257668 A1	16-11-2006
JP 58120548	A 18-07-1983	NONE	
JP 06080461	A 22-03-1994	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2007/053774

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

 INV. B32B17/06 C03C27/12 C09K21/02
 ADD. E04B1/94 G01N3/08

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 C09K E06B E04B C04B C09D G01N

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 99/19422 A (GLAVERBEL; GOELFF, PIERRE; MOUSSIAUX, PIERRE; MICHEL, BRUNO; DALLENOGA) 22 avril 1999 (1999-04-22) page 2, ligne 13 - page 3, ligne 34 -----	1
P,Y	PILKINGTON UK: "Glass for Fire-Resistance"[Online] XP002400801 Extrait de l'Internet: URL: http://www.mace.manchester.ac.uk/project/research/structures/strucfire/DataBase/References/Pilkington_Glass%20for%20fire%20resistance.pps [extrait le 2006-09-28] page 67 - page 69 ----- -/--	1

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 juin 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/06/2007

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

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

Fonctionnaire autorisé

Lindner, Thomas

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2007/053774

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 044 801 A (PILKINGTON DEUTSCHLAND AG; FLACHGLAS AKTIENGESELLSCHAFT) 18 octobre 2000 (2000-10-18) page 2, colonne 1, ligne 3 - ligne 42 page 3, colonne 3, ligne 44 - ligne 54 page 3, colonne 4, ligne 51 - page 4, colonne 5, ligne 3 page 4, colonne 6, ligne 38 - ligne 42 -----	1-4,7-10
X	US 6 379 825 B1 (GOELFF PIERRE ET AL) 30 avril 2002 (2002-04-30) colonne 2, ligne 40 - colonne 3, ligne 40 colonne 5, ligne 3 - ligne 26 exemple 1; tableau -----	1-6,9,10
Y	EP 1 577 276 A (GLAVERBEL) 21 septembre 2005 (2005-09-21) alinéa [0010] - alinéa [0016]; revendications 10-12 -----	1-10
Y	FR 2 607 491 A (GLAVERBEL) 3 juin 1988 (1988-06-03) page 4, ligne 2 - page 6, ligne 31 -----	1-10
A	FR 2 679 549 A (GLAVERBEL) 29 janvier 1993 (1993-01-29) exemple 1 -----	1,2,5-8
A	WO 00/50235 A (VETROTECH SAINT-GOBAIN AG; FROMMELT, SIMON; GELDERIE, UDO) 31 août 2000 (2000-08-31) revendications; exemples 1,2 -----	1-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 225 (C-189), 6 octobre 1983 (1983-10-06) & JP 58 120548 A (ASAHI GLASS KK), 18 juillet 1983 (1983-07-18) abrégé -----	5-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 337 (C-1217), 27 juin 1994 (1994-06-27) & JP 06 080461 A (YASUO YOKOI; others: 02), 22 mars 1994 (1994-03-22) abrégé -----	1,2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2007/053774

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9919422	A	22-04-1999	AT 273365 T	15-08-2004
			AU 9424998 A	03-05-1999
			DE 69825617 D1	16-09-2004
			DE 69825617 T2	04-08-2005
			EP 1027405 A1	16-08-2000
EP 1044801	A	18-10-2000	DE 19916506 C1	13-07-2000
			JP 2000344553 A	12-12-2000
US 6379825	B1	30-04-2002	AT 259873 T	15-03-2004
			AU 9424798 A	03-05-1999
			WO 9919421 A1	22-04-1999
			CN 1276001 A	06-12-2000
			DE 69821789 D1	25-03-2004
			DE 69821789 T2	30-12-2004
			EP 1027404 A1	16-08-2000
			JP 2001520257 T	30-10-2001
			NO 20001970 A	29-05-2000
			PL 339839 A1	02-01-2001
			RU 2214372 C2	20-10-2003
EP 1577276	A	21-09-2005	CN 1946643 A	11-04-2007
			WO 2005090255 A2	29-09-2005
FR 2607491	A	03-06-1988	AT 394519 B	27-04-1992
			AT 307787 A	15-10-1991
			AU 592022 B2	21-12-1989
			AU 8181487 A	02-06-1988
			BE 1001381 A3	17-10-1989
			CH 674006 A5	30-04-1990
			DE 3740330 A1	16-06-1988
			DK 631787 A	02-06-1988
			ES 2013326 A6	01-05-1990
			GB 2199535 A	13-07-1988
			IT 1211551 B	03-11-1989
			JP 2553366 B2	13-11-1996
			JP 63160833 A	04-07-1988
			LU 86691 A1	14-07-1988
			NL 8702830 A	01-07-1988
			NO 874871 A	02-06-1988
			SE 465268 B	19-08-1991
			SE 8704764 A	02-06-1988
			US 4873146 A	10-10-1989
FR 2679549	A	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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2007/053774

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2679549	A		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
WO 0050235	A	31-08-2000	AT 320343 T	15-04-2006
			CZ 20013088 A3	16-10-2002
			EP 1161343 A1	12-12-2001
			JP 2002537211 A	05-11-2002
			US 2006257668 A1	16-11-2006
JP 58120548	A	18-07-1983	AUCUN	
JP 06080461	A	22-03-1994	AUCUN	