

(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
16 avril 2015 (16.04.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/052416 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 27/16 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
C08K 5/315 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08K 5/3475 (2006.01) *H01L 31/048* (2014.01)
C08K 5/3492 (2006.01) *C08L 33/12* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/052520

(22) Date de dépôt international :
6 octobre 2014 (06.10.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1359784 9 octobre 2013 (09.10.2013) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : **BIZET, Stéphane**; 8, Rue du Val Monnier, F-27170 Barc (FR). **BONNET, Anthony**; 54 route d'Heyrieux, F-69720 Saint-laurent-de-mure (FR). **DEVISME, Samuel**; 12, rue du contrat social, F-76000 Rouen (FR). **FINE, Thomas**; 7 Rue du Repos, F-69007 Lyon (FR). **RAMFEL (EPOUSE WIEGERT), Barbara**; 12 Rue du Plessis Mahiet, F-27170 Barc (FR).

(74) Mandataire : **ALBANI, Dalila**; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : FLUORINATED COMPOSITION CONTAINING A UV ABSORBER AND USE OF SAME AS A TRANSPARENT PROTECTIVE LAYER

(54) Titre : COMPOSITION FLUOREE CONTENANT UN ABSORBEUR UV ET SON UTILISATION EN TANT QUE COUCHE PROTECTRICE TRANSPARENTE

(57) Abstract : The present invention concerns compositions made from fluorinated polymers and the uses of same in order to produce transparent monolayer or multilayer films intended to protect various polymer substrates. The polymer composition consists of at least one polymer made from vinylidene fluoride, at least one acrylic polymer and at least one UV absorber, the mass ratio of said fluorinated polymer being between 60 and 90%, the mass ratio of said UV absorber being 0.5 to 5% and the molecular mass of the latter being greater than 500 g/mol.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet des compositions à base de polymères fluorés et leurs utilisations pour la fabrication de films monocouche ou multicouche transparents destinés à protéger divers substrats polymères. La composition polymère consiste en au moins un polymère à base de fluorure de vinylidène, au moins un polymère acrylique et au moins un absorbeur UV, la proportion massique dudit polymère fluoré étant de 60 à 90%, la proportion massique dudit absorbeur UV étant de 0,5 à 5% et la masse moléculaire de ce dernier étant supérieure à 500 g/mole.



WO 2015/052416 A1

COMPOSITION FLUOREE CONTENANT UN ABSORBEUR UV ET SON UTILISATION EN TANT QUE COUCHE PROTECTRICE TRANSPARENTE

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention a pour objet des compositions à base de polymères fluorés et leurs utilisations pour la fabrication de films monocouche ou multicouche transparents destinés à protéger divers substrats polymères, notamment la face arrière de panneaux solaires.

10 ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Les couches protectrices à base de polymères fluorés contiennent souvent des charges minérales permettant d'absorber totalement ou partiellement les rayonnements UV du spectre solaire, afin de minimiser la dégradation desdits polymères et des substrats à protéger. Cette technologie très efficace présente l'inconvénient de conduire
15 à des films non-transparents (présentant moins de 90% de transmission). Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées : le matériau ne doit pas absorber dans le visible. Il existe un besoin réel de couche protectrice transparente coupant les rayons UV que ce soit dans les panneaux solaires ou pour d'autres applications telles que la protection de feuilles/plaques pour
20 une utilisation extérieure.

Il est connu d'utiliser des absorbeurs UV organiques pour prévenir les mécanismes de dégradation des polymères par photo-oxydation, coupures de chaînes, réticulations ou réaction de recombinaison incontrôlée lors de l'exposition aux rayonnements UV. Ces composants permettent de dissiper la lumière absorbée lors de
25 l'exposition aux UV par un mécanisme de transfert intramoléculaire de protons. Les absorbeurs UV présentent au moins un pic d'absorbance dans les ondes UV.

Une des limitations à l'emploi de ces absorbeurs UV dans des compositions contenant des polymères fluorés réside dans la migration de ces molécules à la surface du matériau polymère, appelée exsudation, due à la faible compatibilité desdits
30 composants.

La demanderesse a déjà décrit dans le document EP 1 382 640 des films bicouche protecteurs PVDF/composition coextrudable avec le PVDF, ladite composition étant constituée de 20 à 40 parties de polyfluorure de vinylidène (PVDF),

40 à 60 parties de PMMA, de 5 à 18 parties d'un élastomère acrylique et de 1 à 4 parties d'un absorbeur UV, le total faisant 100 parties. Ces films présentent de bonnes propriétés mécaniques suffisantes pour permettre leur manipulation, leur mise en œuvre et leur utilisation comme revêtement transparent à la lumière visible mais opaque aux rayonnements UV. Aucune exsudation n'est observée après 7 jours passés en étuve. Cependant, la tenue mécanique en température ou la résistance chimique de ces films laissent encore à désirer, notamment à cause du pourcentage massique élevé de PMMA.

Par ailleurs, il est connu d'utiliser des polymères fluorés en général et notamment le PVDF (polyfluorure de vinylidène) pour fabriquer des films fluorés destinés à protéger les faces arrières (appelées également « back sheet ») de panneaux photovoltaïques, en raison de leur très bonne résistance aux intempéries, au rayonnement ultraviolet, à la lumière visible et aux produits chimiques. Ces films fluorés présentent une très bonne résistance thermique leur permettant de supporter des conditions climatiques sévères (pluie, froid, chaud), ainsi qu'une bonne flexibilité et une bonne résistance à la rupture de façon à résister aux sollicitations mécaniques lors de leur pose sur le panneau photovoltaïque.

Il existe toujours un besoin de disposer de films fluorés qui combinent toutes les caractéristiques précitées et sont donc aptes à protéger divers substrats des effets délétères des rayonnements UV et visibles, tout en conférant une bonne résistance chimique, et une bonne résistance aux intempéries.

Il existe tout particulièrement un besoin de mettre au point de nouvelles couches protectrices présentant aussi bien des propriétés optiques comme la transparence dans le visible et l'absorbance des rayonnements UV, que des propriétés de durabilité comme la résistance aux UV à long terme et la résistance à la chaleur humide c'est-à-dire pas de fragilisation mécanique du film.

RESUME DE L'INVENTION

Selon un premier aspect, l'invention concerne une composition polymère consistant en au moins un polymère à base de fluorure de vinylidène (appelé PVDF), au moins un polymère acrylique (appelé PMMA) et au moins un absorbeur UV, dans laquelle la proportion massique dudit polymère fluoré varie de 60 à 90%, la proportion

massique dudit absorbeur UV varie de 0,5 à 5% et la masse moléculaire de ce dernier est supérieure à 500 g/mole.

Le polymère à base de fluorure de vinylidène (appelé « PVDF ») est choisi parmi les homopolymères de fluorure de vinylidène et les copolymères de fluorure de vinylidène et d'au moins un autre monomère fluoré. La proportion massique PVDF
5 varie de 60 à 90% du poids de la composition, de préférence de 60 à 80%. L'absorbeur UV est sélectionné parmi les benzophénones, benzotriazoles, triazines, cyanoacrylates et oxalanilides ayant une masse moléculaire supérieure à 500 g/mole, cette liste n'étant pas exclusive. Avantageusement, l'absorbeur UV est choisi parmi : 1,3-bis-[(2'-cyano-
10 3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis-{[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy] methyl}-propane, 2,2'-methylene-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)), 2-[4,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-5-(octyloxy) phenol, Poly-4-(2-acryloxyethoxy)-2-Hydroxybenzophenone. Ces 4 produits correspondent respectivement à l'Uvinul® 3030, le Tinuvin® 360, le CYASORB® 1164 et le
15 CYASORB® 2126.

L'invention a également pour objet des films monocouche ou multicouche destinés à protéger divers substrats polymères, fabriqués à partir de la composition décrite ci-dessus.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une structure
20 multicouche comprenant au moins une couche consistant en la composition décrite ci-dessus.

L'invention a également pour objet l'utilisation de la composition décrite ci-dessus pour protéger la face arrière d'un panneau photovoltaïque.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la
25 technique mentionnés plus haut. Elle fournit plus particulièrement une nouvelle composition polymère présentant, en plus de la transparence dans le visible et l'absorbance des rayonnements UV, des propriétés améliorées de durabilité comme la résistance aux UV à long terme et la résistance à la chaleur humide. Cette composition permet de fabriquer des films transparents ayant des propriétés mécaniques à haute
30 température améliorées tout en évitant le phénomène d'exsudation de l'absorbeur UV. Ces films sont adaptés à la protection de divers substrats polymères. La composition selon l'invention est particulièrement adaptée à la protection de la face arrière d'un panneau photovoltaïque. Ceci est réalisé en associant à un polymère PVDF présent

dans une proportion massique de 60 à 90%, un polymère PMMA, et au moins un absorbeur UV à une teneur allant de 0,5 à 5% en poids, du poids total de la composition, ledit absorbeur UV ayant une masse moléculaire supérieure à 500 g/mole.

5 DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non-limitative dans la description qui suit.

S'agissant du polymère fluoré, on désigne ainsi les PVDF, homopolymères du fluorure de vinylidène (VDF, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$) et les copolymères du VDF contenant de préférence au moins 50 % en poids de VDF et au moins un autre monomère fluoré copolymérisable avec le VDF. De préférence, le PVDF contient, en poids, au moins 50% de VDF, plus préférentiellement au moins 75% et mieux encore au moins 85%.

Comme comonomères peuvent être utilisés : l'hexafluoropropylène (HFP), le tétrafluoroéthylène (TFE), le fluorure de vinylidène (VDF, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$), le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), les éthers vinyliques perfluoroalkyle tels que $\text{CF}_3\text{-O-CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ ou $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$, le 1-hydropentafluoropropène, le 2-hydro-pentafluoropropène, le dichlorodifluoroéthylène, le trifluoroéthylène (VF_3), le 1,1-dichlorofluoroéthylène et leurs mélanges, les dioléfines contenant du fluor, par exemple les dioléfines telles que l'éther perfluorodiallyle et le perfluoro-1,3-butadiène.

Les polymères fluorés qui peuvent entrer dans la composition selon l'invention sont choisis parmi:

- les homo- ou copolymères du TFE, notamment le PTFE (polytétrafluoroéthylène), l'ETFE (copolymère éthylène-tétrafluoroéthylène) ainsi que les copolymères TFE/PMVE (copolymère tétrafluoroéthylène- perfluoro(méthyl vinyl)éther), TFE/PEVE (copolymère tétrafluoroéthylène- perfluoro(éthyl vinyl) éther), TFE/PPVE (copolymère tétrafluoroéthylène- perfluoro(propyl vinyl) éther), E/TFE/HFP (terpolymères éthylène-tétrafluoroéthylène – hexafluoropropylène) ;
- les homo- ou copolymères du VDF, notamment le PVDF et les copolymères VDF-HFP ;

- les homo- ou copolymères du CTFE, notamment le PCTFE (polychlorotrifluoroéthylène) et l'E-CTFE (copolymère éthylène-chlorotrifluoroéthylène).

De préférence, le polymère fluoré est un homopolymère de VDF ou un
5 copolymère de VDF et d'au moins un autre monomère fluoré.

Avantageusement, le comonomère fluoré copolymérisable avec le VDF est choisi par exemple parmi le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le
10 perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl-1,3-dioxole) (PDD), et leur mélanges.

De préférence le comonomère fluoré est choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3) et le
15 tétrafluoroéthylène (TFE), et leurs mélanges. Le comonomère est avantageusement l'HFP car il copolymérise bien avec le VDF et permet d'apporter de bonnes propriétés thermomécaniques. De préférence, le copolymère ne comprend que du VDF et de l'HFP.

De préférence, le polymère fluoré est un homopolymère de VDF (PVDF) ou un
20 copolymère de VDF comme VDF-HFP contenant au moins 50% en masse de VDF, avantageusement au moins 75% en masse de VDF et de préférence au moins 90% en masse de VDF. On peut citer par exemple plus particulièrement les homopolymères ou copolymères de VDF contenant plus de 75% de VDF et le complément de HFP suivants : KYNAR[®] 710, KYNAR[®] 720, KYNAR[®] 740, KYNAR FLEX[®] 2850,
25 KYNAR FLEX[®] 3120, commercialisés par la société ARKEMA. Avantageusement, la composition selon l'invention contient deux polymères fluorés distincts, dont au moins un est un homopolymère de VDF.

Avantageusement, le polymère fluoré a une viscosité allant de 100 Pa.s à 3000 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s⁻¹ à
30 l'aide d'un rhéomètre capillaire. En effet, ce type de polymère est bien adapté à l'extrusion. De préférence, le polymère a une viscosité allant de 500 Pa.s à 2900 Pa.s.

Le polymère acrylique (ou acrylate) est un homopolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) ou un copolymère contenant au moins 50% en masse de MMA et au

moins un autre monomère copolymérisable avec le MMA. Des comonomères copolymérisables avec le MMA sont les (méth)acrylates d'alkyle, l'acrylonitrile, le butadiène, le styrène, l'isoprène.

Avantageusement, le polymère acrylique (homopolymère ou copolymère de
5 MMA) comprend en masse de 0 à 20% et de préférence 5 à 15% d'un (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₈, qui est de préférence l'acrylate de méthyle et/ou l'acrylate d'éthyle. Le polymère acrylique peut être fonctionnalisé, c'est-à-dire qu'il contient par exemple des fonctions acide, chlorure d'acide, alcool ou anhydride. Avantageusement, la fonctionnalité est en particulier la fonction acide apportée par le comonomère acide
10 acrylique. On peut aussi utiliser un monomère à deux fonctions acide acrylique voisines qui peuvent se déshydrater pour former un anhydride. La proportion de fonctionnalité peut être de 0 à 15% en masse du polymère de MMA.

S'agissant de l'**absorbeur UV**, il peut s'agir par exemple des additifs cités dans le brevet US 5256472. On utilise avantageusement les composés de type
15 benzotriazoles, benzophénones, benzylidène malonates ou quinazolines. Un stabilisant UV de type HALS (« Hindered Amine Light Stabilizer ») peut être utilisé en combinaison avec l'absorbeur UV.

Avantageusement, l'absorbeur UV est choisi parmi : 1,3-bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis- {[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}-
20 propane, 2,2'-methylene-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)), 2-[4,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-5-(octyloxy) phenol, Poly-4-(2-acryloxyethoxy)-2-Hydroxybenzophenone. Ces 4 produits correspondent respectivement à l'Uvinul® 3030, le Tinuvin® 360, le CYASORB® 1164 et le CYASORB® 2126.

25 Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention consiste en un polymère fluoré à base de VDF (60 à 90% en poids), un polymère acrylique et un absorbeur UV de masse moléculaire supérieure à 500 g/mole et dont le taux massique varie de 0,5 à 5%.

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention consiste en
30 68,6% PVDF homopolymère (tel que le produit commercialisé par Arkema sous le nom KYNAR® 740), 29,4% PMMA BS580 et 2% Uvinul® 3030.

La composition selon l'invention permet de fabriquer des films monocouche pouvant servir de protection à divers substrats polymériques.

Les constituants de la composition sont mélangés par toute méthode qui permet d'obtenir un mélange homogène des polymères, fluoré et acrylique, et de l'absorbeur UV, entrant dans la composition selon l'invention.

Plus particulièrement, la composition selon l'invention est préparée par mélange
5 à l'état fondu de tous ces constituants puis est transformée, par exemple sous forme de granulés, par compoundage sur un outil connu de l'homme de l'art comme une extrudeuse bi-vis, un co-malaxeur ou un mélangeur. Cette composition peut être soit co-extrudée avec un autre matériau, soit extrudée sous forme d'un film.

Le film selon l'invention peut être fabriqué par extrusion soufflage de gaine
10 (« blown film ») à une température allant de 220 à 260°C. Cette technique consiste à coextruder, généralement de bas en haut, un polymère thermoplastique à travers une filière annulaire. L'extrudat est simultanément tiré longitudinalement par un dispositif de tirage, habituellement en rouleaux, et gonflé par un volume d'air constant emprisonné entre la filière, le système de tirage et la paroi de la gaine. La gaine gonflée
15 est refroidie généralement par un anneau de soufflage d'air en sortie de la filière.

Le film peut également être fabriqué par extrusion à plat ou « cast film » ; ce procédé consiste en à étirer dans l'air une feuille ou un film de polymère entre une filière plate et un rouleau thermostaté. Il permet de fabriquer des feuilles d'épaisseur comprise entre 0,2 mm et 2 mm et des films d'épaisseur inférieure à 0,2 mm.

20 L'épaisseur du film varie de 5 à 500 microns, de préférence de 10 à 50 microns, bornes comprises. La transparence du film monocouche selon l'invention est supérieure à 90% dans la gamme de 400 à 800 nm. Le film présente une absorbance UV d'au moins 1 de 280 nm à 380 nm.

Selon un autre aspect, l'invention a pour objet un film multicouche transparent
25 comprenant au moins une couche consistant en la composition décrite ci-dessus. La transparence de ce film multicouche est supérieure à 90% dans la gamme 400 à 800 nm. Le film présente une absorbance UV d'au moins 1 de 280 nm à 380 nm. Son épaisseur est de 5 à 500 microns.

Selon un mode de réalisation, le film est constitué de deux couches, une couche
30 interne étant telle que décrite ci-dessus et une couche externe qui contient du 100 à 0% de PVDF et de 0 à 40% de PMMA. Dans ce cas, le ratio massique entre la couche interne et la couche externe varie de 90/10 à 50/50.

Selon un mode de réalisation, le film est constitué de trois couches à savoir une couche interne qui contient du 100 à 0% de PVDF et du 0 à 40% PMMA, une couche centrale comprenant un absorbeur UV telle que décrite ci-dessus, et une couche externe contenant du 100 à 0% de PVDF et du 0 à 40% PMMA.

- 5 Un film multicouche selon l'invention est de préférence fabriqué par la technique de coextrusion par exemple par soufflage, mais il est également possible d'utiliser l'extrusion à plat ou une technique de mise en œuvre par voie solvant ou bien en utilisant la technique de plaxage.

Selon un autre aspect, l'invention a pour objet l'utilisation d'un film
10 (monocouche ou multicouche) pour la protection de divers substrats polymériques, tels que des substrats en : polyester (par exemple du poly(éthylène téréphthalates), poly(éthylène naphthalates) ou polybutylène téréphthalate), polycarbonate, polyoléfine (par exemple du polypropylène, des polyoléfines thermoplastiques, des polyéthylènes haute densité, des polyoléfines cycliques), polystyrène (par exemple des polystyrènes
15 syndiotactique), des copolymères styrène-acrylate, des copolymères acrylonitrile-styrène (par exemple ABS, ASA ou SAN), du polysulfone (par exemples des polyéthersulfones, des polysulfones, etc.), poly(uréthanes) (éther aliphatique ou ester aliphatique ou éther aromatique ou ester aromatique ou des thermoplastiques de polyuréthanes ester), des polymères acryliques (PMMA), polychlorure de vinyle
20 (PVC), le PVC chloré (PVCC) ou le PVC expansé, poly(phénylène éther) (PPE), les polyacétals, des résines à base de polyamide, des résines à base de polyimide, ou des résines à base de polyamide-imide. Il peut s'agir aussi d'un mélange de deux ou plusieurs polymères thermoplastiques de la liste précédente. Par exemple, il peut s'agir d'un mélange PPO/PS ou PC/ABS.

- 25 Le film selon l'invention peut aussi servir à protéger un substrat souple comme par exemple un textile technique (en PVC, tissu de verre, mat de verre, en aramide, en Kevlar® ou poly(p-phénylènetéréphthalamide)). Une bâche en PVC constitue un exemple de substrat souple en PVC. Le film peut être appliqué via une couche adhésive à l'aide de la technique de laminage. Les adhésifs qui sont utilisés à titre exemplaire
30 sont des formulations de polyester ou des polyuréthanes contenant du méthyléthyl cétone (MEC) ou du toluène.

Selon un autre aspect, l'invention a pour objet l'utilisation d'un film (monocouche ou multicouche) pour la fabrication de la face arrière dans un panneau

photovoltaïque. A cet effet, selon un mode de réalisation, le film selon l'invention subit d'abord sur ses deux faces un traitement de surface de type Corona. Ensuite, il est laminé à chaud de chaque côté d'une feuille de PET induite au préalable d'adhésif. Une des faces du laminé ainsi obtenu est ensuite pressée sur un film de type EVA, l'autre
5 face de ce dernier étant collée contre une plaque de verre nettoyée. Cette structure est utilisable comme backsheet dans une cellule photovoltaïque.

L'invention concerne aussi un panneau photovoltaïque dont la face arrière est protégée par ledit film.

Le film selon l'invention présente les avantages suivants :

- 10 - très bonne transparence dans le domaine visible, avec une transmission supérieure à 90% pour la gamme de longueurs d'ondes allant de 400 nm à 800 nm ;
- une bonne résistance chimique (meilleur que 100% PMMA) surtout dans le cas d'un film multicouche ;
- 15 - un bon effet de barrière aux rayonnements UV (absorbance supérieure à 1,5 à 360 nm) et qui est durable, comme montré par les tests QUVA et le test de chaleur humide.

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples de réalisation qui vont suivre.

20

Matériaux de l'étude

PVDF 1 : - « PVDF » est un homopolymère de fluorure de vinyle ayant un MFR de 17,5-22,5 g/10min (230°C; 3,8kg), une température de fusion (Tf) de 169°C et un
25 module de Young allant de 1800 à 2000 MPa à 23°C. La Tf a été mesurée par DSC ou calorimétrie différentielle à balayage. Les modules élastiques ont été mesurés selon la norme ISO 527.

PMMA : Le PMMA utilisé est un grade d'ALTUGLAS BS 550 (copolymère de méthacrylate de méthyle avec 11-12% d'acrylate d'éthyle - MFR 17-20g/10min (230°C;
30 3,8kg)-MW: 70000-80000 g/mol).

PE : polyéthylène de type LDPE d'EXXON, grade LD165BW1 (MFR 03 g/10mn (190°C ; 2,16kg), densité = 0,922 g/cm³).

Absorbeurs UV: ils sont listés dans le tableau 1.

| | | | | | |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Nom commercial | Tinuvin [®] -234 | Cyasorb [®] 1164 | Uvinul [®] -3030 | Tinuvin [®] 1577 | Cyasorb [®] 3638F |
| Fournisseur | BASF | Cytec | BASF | BASF | Cytec |
| Famille | triazole | triazine | Cyano acrylate | triazine | benzoate |
| Masse molaire (g/mol) | 447,6 | 509,7 | 1061 | 425,5 | 368,4 |

Tableau 1

Exemple 1

- 5 **Compoundage** : Les compounds sont réalisés selon les règles de l'art sur une extrudeuse baxis co-rotative. Les compositions du test sont indiquées dans le Tableau 2.

| | | Composition | | | |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------------|-------------------|
| Exemple / Contre exemple | N° compound | % PVDF 1 | % PMMA 1 | UV absorbeur | % UV absorbeur |
| E1 | Compound 1 | 68,6 | 29,4 | Uvinul [®] 3030 | 2 |
| E2 | Compound 2 | 68,6 | 29,4 | Cyasorb [®] 1164 | 2 |
| CE1 | Compound 3 | 68,6 | 29,4 | Tinuvin [®] 234 | 2 |
| CE2 | Compound 4 | 68,6 | 29,4 | Tinuvin [®] 1577 | 2 |
| CE3 | Compound 5 | 68,6 | 29,4 | Cyasorb [®] 3638F | 2 |

Tableau 2

10

Extrusion Film : Les films sont ensuite réalisés par soufflage de Gaine sur une ligne laboratoire 5 couches disposant d'une filière pancake (diamètre 50mm, entrefer 1.2mm). Les films présentent une structure symétrique PE/PVDF/PVDF/PVDF/PE. Les conditions de mise en œuvre utilisées pour la réalisation des films sont les suivantes :

- 15 - taux de gonflement (Blow up ratio) : 2,55 ;
- débit total : 14,7kg/h, vitesse d'étirage : 6, 9m/mn,
- Température d'extrusion = PE (230°C), PVDF et compound 1 (240°C), filière (240°C).

Le film PE est ensuite delaminé pour obtenir un film 100% fluoré.

Analyse des films par le test de chaleur humide (« damp heat test »)

Les films sont placés dans une chambre climatique à 85°C/85% HR (humidité relative) pendant 1000h. Les films sont ensuite analysés par spectrométrie UV-Visibles pour quantifier l'absorbance UV et l'exsudation. Les films ont été analysés par spectrométrie UV-Visible sur le spectromètre Cary 300 en transmission avec les accessoires porte-cuves et sphère d'intégration. La sphère d'intégration permet de mesurer la transmission totale. L'analyse en transmission avec l'accessoire porte-cuves ne tient pas compte de l'effet diffusant du matériau.

Conditions d'analyse:

- Gamme spectrale : 200-800 nm
- temps moyen : 0,2 s
- intervalle de données : 1 nm
- fréquence de balayage : 300 nm/min

L'exsudation est quantifiée en faisant le rapport entre la transmittance mesurée à 700 nm en configuration « sphère » sur la transmittance mesurée à 700 nm en configuration « porte cuve » sur des films monocouches extrudés en soufflage de gaine (30 microns). Ce rapport est déterminé avant le test et après 2000 h de test.

| | | 700 nm | | | | | | |
|-----|--------------|--------|------|--------|------|------|------|------|
| | | cuve | | sphère | | C/S | S/S | C/S |
| | temps (h) | 0 | 2000 | 0 | 2000 | 0 | 2000 | 2000 |
| CE1 | T234 | 93,0 | 38,3 | 93,0 | 86,0 | 1,00 | 0,92 | 0,45 |
| CE2 | T1577 | 90,0 | 45,6 | 90,2 | 90,4 | 1,00 | 1,00 | 0,50 |
| EX1 | U3030 | 90,5 | 64,2 | 91,0 | 90,4 | 0,99 | 0,99 | 0,71 |

Tableau 3

Les résultats présentés dans le Tableau 3 montrent que l'exsudation est beaucoup plus faible dans le cas de l'utilisation d'un absorbeur UV d'une masse moléculaire supérieure à 500g/mole.

Exemple 2

Des films sont réalisés par soufflage de gaine à partir des compounds cités dans l'exemple 1. Ces films sont des monocouches de 30 microns ou des multicouches PVDF/Compound/PVDF (5/25/5 microns)

- 5 **Extrusion du Film** : Les films sont ensuite réalisés par soufflage de Gaine sur une ligne laboratoire 5 couches disposant d'une filière pancake (diamètre 50 mm, entrefer 1,2 mm). Les films présentent une structure symétrique PE/PVDF/PVDF/PVDF/PE. Les conditions de mise en œuvre utilisées pour la réalisation des films sont les suivantes :

- 10 - taux de gonflement (Blow up ratio) : 2,55 ;
 - débit total : 14,7kg/h, vitesse d'étirage : 6, 9m/mn,
 - Température d'extrusion = PE (230°C), PVDF et compound 1 (240°C), filière (240°C)

Le film PE est ensuite délaminé pour obtenir un film 100% fluoré.

- 15 Les films sont ensuite placés en PCT (Pressure Cooker test -> test accéléré de vieillissement dans de l'eau placé en autoclave 120°C, 30h). L'exsudation est caractérisé à l'œil nu avant et après nettoyage de la surface par un chiffon. Les résultats sont montrés dans le Tableau 4.

| | Film | | Exsudation | |
|--------------------------------|------------|----------------|-------------|--|
| Exemple / Contre exemple | | N° compound | avant | Après nettoyage avec un chiffon |
| E3 | monocouche | Compound 1 | faible | aucune trace d'exsudation |
| E4 | monocouche | Compound 2 | faible | Quelques traces après nettoyage |
| E5 | tricouche | Compound 1 | très faible | aucune trace d'exsudation |
| E6 | tricouche | Compound 2 | faible | Quelques traces après nettoyage |
| CE4 | monocouche | Compound 3 | très élevé | Traces encore visible après nettoyage |
| CE5 | monocouche | Compound 4 | élevé | Quelques traces après nettoyage |
| CE6 | monocouche | Compound 5 | élevé | Quelques traces après nettoyage |

Les exemples de 3 à 6 montrent une nouvelle fois qu'il est nécessaire d'utiliser un UV absorbeur de poids moléculaire supérieure à 500g/mole pour avoir une faible exsudation après vieillissement en milieu humide (voir CE4 à CE6). Le fait d'ajouter
5 une couche de polymère fluoré non formulé avec un absorbeur UV en surface permet de ralentir l'exsudation.

REVENDICATIONS

1. Composition polymère consistant en au moins un polymère à base de fluorure de vinylidène, au moins un polymère acrylique et au moins un absorbeur UV, dans laquelle la proportion massique dudit polymère fluoré varie de 60 à 90%, la proportion massique dudit absorbeur UV varie de 0,5 à 5% et la masse moléculaire de ce dernier est supérieure à 500 g/mole.
2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle ledit polymère à base de fluorure de vinylidène est choisi parmi les homopolymères de fluorure de vinylidène et les copolymères de fluorure de vinylidène et d'au moins un autre monomère fluoré.
3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2 dans laquelle ledit polymère acrylique est un homopolymère de méthacrylate de méthyle ou un copolymère contenant au moins 50% en masse de méthacrylate de méthyle et au moins un autre monomère copolymérisable avec le méthacrylate de méthyle choisis parmi: les (méth)acrylates d'alkyle, l'acrylonitrile, le butadiène, le styrène et l'isoprène.
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 dans laquelle la proportion massique du polymère à base de fluorure de vinylidène varie de 60 à 80%.
5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4 dans laquelle ledit absorbeur UV est choisi parmi les benzophénones, benzotriazoles, triazines, cyanoacrylates et oxalanilides : 1,3-bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis-{[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}-propane, 2,2'-methylene-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)), 2-[4,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-5-(octyloxy) phenol, Poly-4-(2-acryloxyethoxy)-2-Hydroxybenzophenone.
6. Film monocouche consistant en la composition selon l'une des revendications 1 à 5, ledit film ayant une transparence supérieure à 90% dans le domaine de 400 à 800 nm et une absorbance UV d'au moins 1 de 280 nm à 380nm.
7. Film selon la revendication 6 ayant une épaisseur allant de 5 à 500 microns.
8. Film multicouche comprenant au moins une couche consistant en la composition selon l'une des revendications 1 à 5, ledit film ayant une

transparence supérieure à 90% dans le domaine de 400 à 800 nm et une absorbance UV d'au moins 1 de 280 nm à 380nm.

9. Film bicouche selon la revendication 8 dans lequel la deuxième couche contient du 100 à 0% de PVDF et du 0 à 40% PMMA.
- 5 10. Film tricouche selon la revendication 8 dans lequel la couche interne consiste en la composition selon l'une des revendications 1 à 5 et les couches externes contiennent du 100 à 0% de PVDF et du 0 à 40% PMMA.
11. Film selon l'une des revendications 8 à 10 ayant une épaisseur allant de 10 à 500 microns.
- 10 12. Procédé de fabrication du film monocouche selon l'une des revendications 6 et 7 par extrusion soufflage à une température allant de 220 à 260°C.
13. Procédé de fabrication du film monocouche selon l'une des revendications 6 et 7 par extrusion à plat.
14. Utilisation d'un film selon l'une des revendications 6 et 7 ou d'un film selon
15 l'une des revendications 8 à 11 pour la protection d'un substrat polymérique :
 - a. choisi parmi les substrats en : polyester, polycarbonate, polyoléfine, polystyrène, copolymères styrène-acrylate, copolymères acrylonitrile-styrène, polysulfone, poly(uréthanes), polymères acryliques, polychlorure de vinyle, poly(phénylène éther), polyacétals, résines à
20 base de polyamide, résines à base de polyimide, résines à base de polyamide-imide,
 - b. le mélange de deux ou plusieurs polymères de cette liste,
 - c. ainsi que les substrats souples comme par exemple les textiles techniques en : PVC, tissu de verre, mat de verre, en aramide ou en
25 poly(p-phénylènetéréphtalamide).
15. Panneau photovoltaïque comprenant un film selon l'une des revendications 6 et 7 ou d'un film selon l'une des revendications 8 à 11 pour la protection de sa face arrière.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/052520

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L27/16 C08K5/315 C08K5/3475 C08K5/3492 B32B27/30 C08J5/18 H01L31/048 ADD. C08L33/12 | | | | | | | | |
|---|--|--|-----------|--|-----------------------|---|--|------|
| 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) C08L C08K B32B C08J H01L F24J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data | | | | | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td> DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TANG, XIAODONG ET AL: "Solar cell back panels", XP002726102, retrieved from STN Database accession no. 2013:931994 abstract -& CN 103 144 390 A (YUNNAN YUNTIANHUA CO., LTD., PEOP. REP. CHINA) 12 June 2013 (2013-06-12) ----- -/-- </td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TANG, XIAODONG ET AL: "Solar cell back panels", XP002726102, retrieved from STN Database accession no. 2013:931994 abstract -& CN 103 144 390 A (YUNNAN YUNTIANHUA CO., LTD., PEOP. REP. CHINA) 12 June 2013 (2013-06-12) ----- -/-- | 1-15 |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | |
| X | DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TANG, XIAODONG ET AL: "Solar cell back panels", XP002726102, retrieved from STN Database accession no. 2013:931994 abstract -& CN 103 144 390 A (YUNNAN YUNTIANHUA CO., LTD., PEOP. REP. CHINA) 12 June 2013 (2013-06-12) ----- -/-- | 1-15 | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | | | | | | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | | | | | | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report | | | | | | |
| 19 November 2014 | | 25/11/2014 | | | | | | |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Enrique de Los Arcos | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/052520

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HUANG, LIANHUA: "Method for preparation of biaxially oriented polyvinylidene fluoride film", XP002726103, retrieved from STN Database accession no. 2012:1381275 abstract -& CN 102 675 777 A (PEOP. REP. CHINA) 19 September 2012 (2012-09-19) ----- | 1-7,12, 13 |
| A | US 5 256 472 A (MORIYA YOSHIHISA [JP] ET AL) 26 October 1993 (1993-10-26) cited in the application column 3, lines 39-62; claims; examples ----- | 1-7 |
| A | EP 1 382 640 A1 (ATOFINA [FR] ARKEMA FRANCE [FR]) 21 January 2004 (2004-01-21) cited in the application claims; examples ----- | 1-15 |
| A | WO 2006/084611 A1 (ROEHM GMBH [DE]; NUMRICH UWE [DE]; NEUHAEUSER ACHIM [DE]; ARNDT THOMAS) 17 August 2006 (2006-08-17) claims; example 4 ----- | 1-7 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/052520

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|--|
| CN 103144390 | A | 12-06-2013 | NONE |
| CN 102675777 | A | 19-09-2012 | NONE |
| US 5256472 | A | 26-10-1993 | NONE |
| EP 1382640 | A1 | 21-01-2004 | AR 035834 A1 21-07-2004 AT 400611 T 15-07-2008 AU 2003213505 A1 05-02-2004 BR 0302451 A 08-09-2004 CA 2435315 A1 17-01-2004 CN 1475525 A 18-02-2004 EP 1382640 A1 21-01-2004 ES 2310229 T3 01-01-2009 FR 2842530 A1 23-01-2004 JP 3962815 B2 22-08-2007 JP 2004051994 A 19-02-2004 KR 20040008098 A 28-01-2004 MX PA03006349 A 03-12-2004 PL 361299 A1 26-01-2004 RU 2003122283 A 10-01-2005 SG 108928 A1 28-02-2005 US 2004086721 A1 06-05-2004 |
| WO 2006084611 | A1 | 17-08-2006 | AU 2006212523 A1 17-08-2006 CA 2609950 A1 17-08-2006 DE 102005019669 A1 12-10-2006 EP 1846239 A1 24-10-2007 ES 2391288 T3 23-11-2012 KR 20070106762 A 05-11-2007 KR 20090012285 A 02-02-2009 KR 20100017796 A 16-02-2010 US 2008193729 A1 14-08-2008 WO 2006084611 A1 17-08-2006 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/052520

| | | |
|--|--|---|
| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L27/16 C08K5/315 C08K5/3475 C08K5/3492 B32B27/30 C08J5/18 H01L31/048 ADD. C08L33/12 | | |
| 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) C08L C08K B32B C08J H01L F24J | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TANG, XIAODONG ET AL: "Solar cell back panels", XP002726102, extrait de STN Database accession no. 2013:931994 abrégé -& CN 103 144 390 A (YUNNAN YUNTIANHUA CO., LTD., PEOP. REP. CHINA) 12 juin 2013 (2013-06-12) ----- -/-- | 1-15 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div> | | |
| * Catégories spéciales de documents cités: | | |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">19 novembre 2014</div> | | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">25/11/2014</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center;">Enrique de Los Arcos</div> |

| 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 | <p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HUANG, LIANHUA: "Method for preparation of biaxially oriented polyvinylidene fluoride film", XP002726103, extrait de STN Database accession no. 2012:1381275 abrégé -& CN 102 675 777 A (PEOP. REP. CHINA) 19 septembre 2012 (2012-09-19)</p> <p>-----</p> | 1-7,12, 13 |
| A | <p>US 5 256 472 A (MORIYA YOSHIHISA [JP] ET AL) 26 octobre 1993 (1993-10-26) cité dans la demande colonne 3, ligne 39-62; revendications; exemples</p> <p>-----</p> | 1-7 |
| A | <p>EP 1 382 640 A1 (ATOFINA [FR] ARKEMA FRANCE [FR]) 21 janvier 2004 (2004-01-21) cité dans la demande revendications; exemples</p> <p>-----</p> | 1-15 |
| A | <p>WO 2006/084611 A1 (ROEHM GMBH [DE]; NUMRICH UWE [DE]; NEUHAEUSER ACHIM [DE]; ARNDT THOMAS) 17 août 2006 (2006-08-17) revendications; exemple 4</p> <p>-----</p> | 1-7 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/052520

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| CN 103144390 | A | 12-06-2013 | AUCUN | |
| CN 102675777 | A | 19-09-2012 | AUCUN | |
| US 5256472 | A | 26-10-1993 | AUCUN | |
| EP 1382640 | A1 | 21-01-2004 | AR 035834 A1 | 21-07-2004 |
| | | | AT 400611 T | 15-07-2008 |
| | | | AU 2003213505 A1 | 05-02-2004 |
| | | | BR 0302451 A | 08-09-2004 |
| | | | CA 2435315 A1 | 17-01-2004 |
| | | | CN 1475525 A | 18-02-2004 |
| | | | EP 1382640 A1 | 21-01-2004 |
| | | | ES 2310229 T3 | 01-01-2009 |
| | | | FR 2842530 A1 | 23-01-2004 |
| | | | JP 3962815 B2 | 22-08-2007 |
| | | | JP 2004051994 A | 19-02-2004 |
| | | | KR 20040008098 A | 28-01-2004 |
| | | | MX PA03006349 A | 03-12-2004 |
| | | | PL 361299 A1 | 26-01-2004 |
| | | | RU 2003122283 A | 10-01-2005 |
| | | | SG 108928 A1 | 28-02-2005 |
| | | | US 2004086721 A1 | 06-05-2004 |
| WO 2006084611 | A1 | 17-08-2006 | AU 2006212523 A1 | 17-08-2006 |
| | | | CA 2609950 A1 | 17-08-2006 |
| | | | DE 102005019669 A1 | 12-10-2006 |
| | | | EP 1846239 A1 | 24-10-2007 |
| | | | ES 2391288 T3 | 23-11-2012 |
| | | | KR 20070106762 A | 05-11-2007 |
| | | | KR 20090012285 A | 02-02-2009 |
| | | | KR 20100017796 A | 16-02-2010 |
| | | | US 2008193729 A1 | 14-08-2008 |
| | | | WO 2006084611 A1 | 17-08-2006 |