

(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
29 juin 2023 (29.06.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/118410 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C09J 4/06 (2006.01) C08F 287/00 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) H01L 31/048 (2014.01)

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, ME, 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).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2022/087431

(22) Date de dépôt international :

22 décembre 2022 (22.12.2022)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2114208 22 décembre 2021 (22.12.2021) FR

(71) Déposants : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420
rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR] ; Bâtiment
« Le Ponant D », 25 rue Leblanc, 75015 PARIS (FR).

(72) Inventeurs : **CROS, Stéphane** ; CEA GRENOBLE, 17 rue
des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 09 (FR). **LABARTHE,
Céline** ; ARKEMA France- GRL, RD 817, 64179 Lacq
(FR). **LAURICHESSE, Christian** ; ARKEMA France-
GRL, RD 817, 64179 Lacq (FR). **MAJOREL, Mathis** ;
CEA GRENOBLE, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble ce-
dex 09 (FR).

(74) Mandataire : **BANDPAY & GREUTER** ; 30 rue Notre
Dame des Victoires, 75002 Paris (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(54) Title: PHOTOPOLYMERIZABLE ADHESIVE COMPOSITION FOR ENCAPSULATING ELECTRONIC OR OPTOELECTRONIC DEVICES

(54) Titre : COMPOSITION PHOTOPOLYMERISABLE ADHESIVE POUR L'ENCAPSULATION DE DISPOSITIFS ELECTRONIQUES OU OPTOELECTRONIQUES

(57) Abstract: The present invention relates to photopolymerizable adhesive compositions used in the encapsulation of electronic and optoelectronic devices, in particular flexible electronic and optoelectronic devices, for example photovoltaic cells, in order to protect them against gas and moisture permeation.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à des compositions photopolymérisables adhésives utilisées dans l'encapsulation de dispositifs électroniques et optoélectroniques, en particulier des dispositifs électroniques et optoélectroniques flexibles, par exemple des cellules photovoltaïques, afin de les protéger contre la perméation aux gaz et à l'humidité.



WO 2023/118410 A1

COMPOSITION PHOTOPOLYMERISABLE ADHESIVE POUR L'ENCAPSULATION DE DISPOSITIFS ELECTRONIQUES OU OPTOELECTRONIQUES

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention se rapporte à des compositions photopolymérisables adhésives utilisées dans l'encapsulation de dispositifs électroniques et optoélectroniques, en particulier des dispositifs électroniques et optoélectroniques flexibles, par exemple des
10 cellules photovoltaïques organiques, afin de les protéger contre la perméation aux gaz et à l'humidité.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

15 Il existe différents types de dispositifs électroniques ou optoélectroniques, notamment les dispositifs électroniques ou optoélectroniques rigides ou flexibles.

Les dispositifs électroniques ou optoélectroniques rigides peuvent être de différentes natures selon les applications considérées, telles que les applications affichage (par exemple les OLED et les QLED), photovoltaïques (par exemple les semi-conducteurs à
20 base de silicium, les CIGS, les CDTE, les semi-conducteurs organiques, les semi-conducteurs de type Pérovskite) ou capteurs.

Les dispositifs électroniques ou optoélectroniques flexibles peuvent être définis selon les mêmes exemples d'application mais pour des technologies de semi-conducteurs compatibles avec l'usage de substrats flexibles tels les appareils à diodes
25 électroluminescentes organiques (OLED), les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les cellules silicium amorphe (a-Si), les CIGS, les semi-conducteurs de type pérovskite, les transistors organiques (OFET) ou les capteurs organiques utilisant des semi-conducteurs organiques.

Les dispositifs électroniques ou optoélectroniques sont des dispositifs sensibles à de
30 multiples facteurs, par exemple à la lumière, à la chaleur, à l'oxygène (à l'air), à l'humidité, à la pression, aux chocs, etc. Afin d'assurer une efficacité et un rendement optimaux et d'obtenir une durabilité satisfaisante, il convient donc de les protéger et de les isoler de leur environnement. Cette protection devra être d'autant plus efficace que les matériaux
35 constituants seront sensibles à l'atmosphère, notamment à l'eau et à l'oxygène. C'est particulièrement le cas lors de l'usage de semi-conducteurs organiques, par exemple les semi-conducteurs de type pérovskite ou les semi-conducteurs CIGS.

Différentes techniques d'encapsulation ont été mises en œuvre. Celles-ci comprennent généralement l'enrobage du dispositif par une composition adhésive pour obtenir un dispositif enrobé, puis le laminage du dispositif enrobé entre deux capots pour obtenir un
40 dispositif encapsulé. Le choix de la composition adhésive et des capots sera fonction des

dispositifs à encapsuler. En outre, en fonction de la composition et des capots utilisés, les modules électroniques ou optoélectroniques obtenus auront des propriétés spécifiques, notamment en termes de poids, d'épaisseur, de transparence/opacité, de rigidité/flexibilité, de perméation/étanchéité aux gaz et aux liquides, de résistance aux chocs et/ou de durabilité/vieillessement.

Au vu de l'agencement sous forme de couches, deux types de perméation peuvent être observées, une perméation orthogonale au niveau de la surface externe des capots entre lesquels sont intercalés les dispositifs enrobés, et une perméation latérale au niveau du bord libre de l'adhésif au sein du matériau d'enrobage ainsi qu'à l'interface des deux capots.

La protection du dispositif contre la perméation latérale est assurée notamment par l'adhésif ou matériau d'enrobage, dont l'efficacité peut dépendre de différents facteurs, notamment sa formulation chimique, son procédé d'application, son épaisseur (proportionnelle à la surface d'échange avec l'environnement), son interface avec les capots, sa résistance aux contraintes d'usage, etc. Les propriétés de l'adhésif doivent donc être optimisées pour minimiser voire supprimer la perméation latérale, pour assurer une efficacité et un rendement optimaux et pour obtenir une durabilité satisfaisante.

Les cellules photovoltaïques flexibles (par exemple les cellules organiques, pérovskite, CIGS, CDTE) représentent une alternative particulièrement intéressante aux cellules photovoltaïques rigides à base de silicium, en ce qu'elles peuvent être fabriquées selon des procédés continus et de haute cadence (procédé rouleau à rouleau) et peuvent convenir à des applications nécessitant flexibilité ou conformabilité ou un faible poids. Elles sont également moins fragiles (usage de capots flexibles) et moins sensibles à la casse.

Les cellules photovoltaïques flexibles peuvent par exemple être obtenus par impression à basse température d'une couche active mince (matériau organique ou pérovskite ayant des propriétés semi-conductrices) déposée sur un substrat de support polymérique flexible.

L'encapsulation d'un dispositif électronique ou optoélectronique flexible peut être réalisée au moyen d'un capot peu perméable aux gaz, en particulier à la vapeur d'eau et à l'oxygène, qui doit être au moins autant flexible que le dispositif qu'il protège afin de ne pas devenir un facteur limitant la flexion de celui-ci, ou qu'il doit présenter une flexibilité contrôlée lorsque, par exemple, l'encapsulation est utilisée pour limiter sciemment le rayon de courbure du dispositif et pour éviter son endommagement.

Il existe donc un réel besoin de fournir une composition adhésive permettant l'obtention de modules électroniques ou optoélectroniques ayant des propriétés satisfaisantes, en particulier des propriétés adhésives, optiques, thermiques, électriques, barrières aux gaz, élastiques et de résistance satisfaisantes. Il existe également le besoin de fournir une composition adhésive adaptée à l'encapsulation de dispositifs électroniques ou optoélectroniques flexibles. Il existe également le besoin de fournir une composition

adhésive permettant l'obtention de modules électroniques ou optoélectroniques présentant un photo-vieillissement (par exemple un jaunissement) limité dans le temps. Il existe également le besoin de fournir une composition adhésive permettant l'obtention de modules électroniques ou optoélectroniques présentant une perméation latérale aux gaz et à l'eau limitée dans le temps. Il existe également le besoin de fournir une composition adhésive permettant l'obtention de modules électroniques ou optoélectroniques assurant une efficacité et un rendement optimaux et présentant une durabilité satisfaisante.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu une composition photopolymérisable adhésive comprenant, en poids par poids total de la composition photopolymérisable adhésive :

- de 20 à 35 % d'au moins un copolymère à blocs, de préférence un copolymère à blocs (méth)acrylique ;
- de 45 à 75 % d'au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse (T_g) d'au moins 85°C ;
- de 2 à 15 % d'au moins un monomère alkoxysilane (méth)acrylate ; et
- de 0.1 à 5 % d'au moins un photoamorceur.

Dans des modes de réalisation, le copolymère à blocs est choisi parmi le groupe consistant en les copolymères à blocs comprenant au moins un bloc M et au moins un bloc B ; ledit bloc M désignant un bloc polymère comprenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle ; et le bloc B désignant un bloc polymère élastomérique incompatible avec le bloc M, et dont la température de transition vitreuse est inférieure à 20°C.

Dans des modes de réalisation, le monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse d'au moins 85°C est choisi parmi le groupe consistant en le méthacrylate de méthyle, le tert-butyl méthacrylate, le phényl-méthacrylate, l'isopropyl méthacrylate, l'isobornyl méthacrylate, l'isobornyl acrylate, le cyclohexyl méthacrylate, le 4-ter-butylcyclohexyl méthacrylate, le dihydrodicyclopentadienyl acrylate et leurs mélanges.

Dans des modes de réalisation, le monomère alkoxysilane (méth)acrylate est choisi parmi le groupe consistant en les monomères trialkoxysilane (méth)acrylates.

Dans des modes de réalisation, la composition photopolymérisable adhésive comprend en outre au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C, un monomère d'acide méthacrylique, au moins un oligomère uréthane (méth)acrylate, au moins un diluant réactif monofonctionnel et leurs mélanges.

Dans des modes de réalisation, le monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C, si présent, est choisi parmi le groupe consistant en l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'héxyle, l'acrylate

d'octyle, l'acrylate de dodécyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de 2-propylhéptyle, le méthacrylate d'isodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle et leurs mélanges. Dans des modes de réalisation, la composition photopolymérisable adhésive est
5 avantageusement une composition mono-composant.

Dans des modes de réalisation, la composition photopolymérisable adhésive a une température de transition vitreuse d'au moins 85°C, préférentiellement d'au moins 90°C, plus préférentiellement d'au moins 100°C.

L'invention concerne en deuxième lieu un produit adhésif comprenant la composition
10 photopolymérisable adhésive telle que décrite ci-contre et un récipient opaque la contenant.

L'invention concerne en troisième lieu un adhésif obtenu par le procédé comprenant les étapes suivantes :

- application d'une composition photopolymérisable adhésive telle que décrite ci-
15 contre sur au moins un capot et/ou un dispositif électronique ou optoélectronique ;
- photopolymérisation de la composition photopolymérisable adhésive appliquée pour obtenir un adhésif polymérisé ; et
- optionnellement mise en forme de l'adhésif polymérisé.

L'invention concerne en quatrième lieu un module électronique ou optoélectronique
20 comprenant l'assemblage d'une série de couches comprenant, dans cet ordre :

- un premier capot ;
- un premier adhésif tel que décrit ci-contre ou obtenu à partir de la composition photopolymérisable adhésive telle que décrite ci-contre;
- un dispositif électronique ou optoélectronique flexible;
- 25 - un deuxième adhésif tel que décrit ci-contre ou obtenu à partir de la composition photopolymérisable adhésive telle que décrite ci-contre; et
- un deuxième capot.

Dans des modes de réalisation, le dispositif électronique ou optoélectronique flexible est choisi parmi les diodes électroluminescentes organiques, les cellules photovoltaïques
30 organiques, les transistors organiques, ou les capteurs organiques.

Dans des modes de réalisation, le dispositif électronique ou optoélectronique flexible est un dispositif de type pérovskite.

L'invention concerne en cinquième lieu un procédé d'obtention du module tel que décrit ci-contre, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- la fourniture d'un dispositif électronique ou optoélectronique ;
- 35 - la fourniture d'une composition photopolymérisable adhésive telle que décrite ci-contre ;
- la fourniture d'un premier capot ;
- la fourniture d'un deuxième capot ;

- l'application de couches de composition photopolymérisable adhésive sur la surface du dispositif et/ou sur des surfaces internes respectives des premier et deuxième capots ;
- le laminage du dispositif et des couches de composition photopolymérisable adhésive entre les surfaces internes respectives des premier et deuxième capots ;
- et
- la photopolymérisation des couches de composition photopolymérisable adhésive.

L'invention concerne en sixième lieu l'utilisation de la composition photopolymérisable adhésive telle que décrite ci-contre, ou de l'adhésif tel que décrit ci-contre, pour l'encapsulation de dispositifs électroniques ou optoélectroniques flexibles.

Les inventeurs ont démontré de manière surprenante que la composition photopolymérisable adhésive selon la présente invention, après application et photopolymérisation, présente des propriétés tout à fait satisfaisantes, voire excellentes, en particulier des propriétés adhésives, optiques, thermiques, électriques, barrières, élastiques et de résistance.

De plus, l'invention présente également un ou de préférence plusieurs des avantages suivants :

- l'obtention de modules électroniques ou optoélectroniques ayant des propriétés satisfaisantes, en particulier des propriétés adhésives, thermiques, optiques, électriques, barrières aux gaz, élastiques et de résistance satisfaisante ;
- l'encapsulation satisfaisante de dispositifs électroniques ou optoélectroniques flexibles ;
- l'obtention de modules électroniques ou optoélectroniques présentant un photo-vieillissement (par exemple un jaunissement) limité dans le temps ;
- l'obtention de modules électroniques ou optoélectroniques présentant une perméation latérale aux gaz et à l'eau limitée dans le temps ; et
- l'obtention de modules électroniques ou optoélectroniques assurant une efficacité et un rendement optimaux et présentant une durabilité satisfaisante.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

Figure 1 correspond aux photographies et aux images correspondantes obtenues après analyse informatique des modules testés dans le test 1.

Figure 2 représente un graphique concernant la vitesse de dégradation en fonction des modules testés selon le test 1.

Figure 3 correspond aux photographies des modules testés dans le test 2.

Figure 4 représente un graphique concernant le pourcentage de transmission des modules testés en fonction de la longueur d'ondes (nm) selon le test 3.

DESCRIPTION DETAILLEE

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

5 Par « *flexible* » ou « *souple* », on entend la faculté d'un matériau, notamment du fait de ses propriétés intrinsèques et/ou de sa faible épaisseur, à se fléchir, se courber et/ou se plier aisément.

Par « *dispositif électronique ou optoélectronique flexible* » (et le module obtenu à partir de celui-ci), on entend un dispositif (un module) conservant ses propriétés conductrices
10 ou semi-conductrices électroniques même lorsqu'il est plié avec un rayon de courbure très faible sans risque de flambage ou de délaminage des composants électroniques.

Par « *adhésif* », on entend la matrice/structure formée autour du dispositif électronique ou optoélectronique par la composition adhésive photopolymérisée. Les termes
« *adhésif* » ou « *encapsulant* » sont présentement utilisés de manière interchangeable.

15 Par « *module* », on entend l'assemblage du dispositif électronique ou optoélectronique enrobé par la composition adhésive polymérisée et intercalé entre les deux capots.

Par « *capot* », on entend les éléments entre lesquels le dispositif électronique ou optoélectronique enrobé est laminé. Présentement, cet élément peut être dénommé
indifféremment « *support* », « *plaque* » ou « *feuille* ».

20 Par « *composition photopolymérisable* » ou « *composition photoréticulable* », on entend une composition pour laquelle l'initiation (l'amorçage) de la polymérisation est déclenchée par une exposition à un rayonnement électromagnétique, en particulier à un rayonnement ultraviolet (UV).

Par « *composition photopolymérisable adhésive* » on entend avantageusement une
25 composition développant des propriétés adhésives lorsqu'elle est soumise à un rayonnement électromagnétique, en particulier à un rayonnement ultraviolet (UV), lequel initie (amorce) la polymérisation de celle-ci.

Par « *monomère* », on entend une molécule qui peut subir une polymérisation. Lorsque
le terme « *monomère* » est utilisé pour désigner un constituant d'un polymère, cela
30 signifie l'unité (ou le résidu) dérivé du monomère – ou unité monomère/unité monomérique – par polymérisation avec au moins un autre monomère.

Par « *polymérisation* », on entend un procédé de transformation d'un seul type de monomères ou d'un mélange de différents types de monomères en polymère.

Par « *polymère* », on entend un copolymère ou un homopolymère.

35 Par « *homopolymère* », on entend un polymère regroupant plusieurs unités monomères identiques.

Par « *copolymère* » on entend un polymère regroupant au moins deux types d'unités monomères différentes (désignés co-monomères).

Par « *oligomère* », on entend un composé polymère de petite taille, obtenu par polymérisation de 2 et 30 monomères (comprenant de 2 à 30 unités monomères), c'est-à-dire dont le degré de polymérisation est compris entre 2 et 30.

Par « *copolymère à blocs* », on entend un polymère comprenant une ou plusieurs séquences ininterrompues de chacune des espèces polymères distinctes, les séquences polymères étant chimiquement différentes l'une de l'autre et étant liées entre elles par une liaison covalente. Ces séquences polymères sont encore dénommées blocs polymères.

Par « *(méth)acrylique* » (ou « *(méth)acrylate* »), on entend tout type de composés, polymères, monomères ou oligomères, acryliques et/ou méthacryliques (ou acrylates et/ou méthacrylates). Par exemple, l'acide (méth)acrylique signifie l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, le (méth)acrylate d'isobornyle désigne l'acrylate d'isobornyle ou le méthacrylate d'isobornyle, etc.

Par « *polymérisation* », on entend un processus chimique permettant de lier entre elles des molécules pour former un réseau tridimensionnel.

Par « *initiateur* » ou « *amorceur* », on entend une espèce chimique qui réagit avec un monomère pour former un composé intermédiaire capable de se lier avec succès à un grand nombre d'autres monomères pour former un polymère ou qui réagit avec des polymères pour amorcer le processus de d'interconnexion moléculaire dite de polymérisation.

Par « *T_g* », on entend la température de transition vitreuse. La température de transition vitreuse peut être mesurée par calorimétrie différentielle (DSC), par exemple en utilisant la méthode de la tangente à mi-hauteur mesurée entre deux points d'inflexion situé entre le 3^{ème} cycle de chauffe entre 40 et 140°C.

Par « *température ambiante* », on entend une température d'environ 20°C.

Par « *substantiellement dépourvu de* », on entend une composition comprenant moins de 1 %, préférentiellement moins de 0.1 %, préférentiellement moins de 0.01 %, préférentiellement environ 0 %, d'un composé, en poids par poids totale de la composition.

Composition photopolymérisable adhésive

Dans un premier aspect, la présente invention concerne une composition photopolymérisable adhésive.

Copolymère à blocs

La composition comprend au moins un copolymère à blocs, préférentiellement au moins un copolymère à blocs (méth)acrylique.

La composition peut comprendre de 20 à 35 %, préférentiellement de 25 à 30 %, d'au moins un copolymère à blocs, en poids par poids total de la composition. La composition peut comprendre, par exemple, de 20 à 21 %, alternativement de 21 à 22 %, de 21 à 22 %,

alternativement de 22 à 23 %, alternativement de 23 à 24 %, alternativement de 24 à 25 %, alternativement de 25 à 26 %, alternativement de 26 à 27 %, alternativement de 27 à 28 %, alternativement de 28 à 29 %, alternativement de 29 à 30 %, alternativement de 30 à 31 %, alternativement de 31 à 32 %, alternativement de 32 à 33 %, alternativement de 33 à 34 %, alternativement de 34 à 35 %, d'au moins un copolymère à blocs, en poids par poids total de la composition.

Par « *copolymère à blocs (méth)acrylique* », on entend un copolymère à blocs (méth)acrylique comprenant 10 % ou moins (par exemple de 0.1 à 10 %), préférentiellement 5 % ou moins (par exemple de 0.1 à 5 %), d'au moins un monomère non-(méth)acrylique, en poids par poids total du copolymère. Le monomère non-(méth)acrylique peut être choisi parmi le groupe consistant en le butadiène, l'isoprène, le styrène, le vinylnaphthalène, un monomère cyclosiloxane, le vinylpyridine et leurs dérivés (par exemple l' α -methylstyrène ou le tert-butylstyrène).

Le copolymère à blocs peut être choisi parmi les copolymères à blocs comprenant au moins un bloc M et au moins un bloc B, en particulier les copolymères à blocs présentant la structure dibloc B-M (ou copolymère dibloc B-M) ou la structure tribloc M-B-M (ou copolymère tribloc M-B-M), dans lesquelles chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente. Le copolymère à bloc est préférentiellement un copolymère tribloc M-B-M.

Le bloc M désigne un bloc polymère comprenant au moins 50 % en poids de méthacrylate de méthyle. Le bloc M peut désigner un bloc homopolymère de polyméthacrylate de méthyle (PMMA – 100 % en poids de méthacrylate de méthyle) ou un bloc copolymère comprenant au moins 50 % en poids de méthacrylate de méthyle et 50 % ou moins d'un autre monomère, différent du méthacrylate de méthyle, en poids par poids total du bloc M.

Le bloc B désigne un bloc polymère élastomérique incompatible avec le bloc M, et dont la température de transition vitreuse (T_g) est inférieure à la température ambiante, préférentiellement inférieure à 0° C, préférentiellement inférieure à -20° C.

S'agissant du copolymère dibloc B-M, le bloc M peut être constitué de monomères de méthacrylate de méthyle. Alternativement, le bloc M peut comprendre au moins 50 % (par exemple de 50 à 99,9 %), préférentiellement au moins 75 % (par exemple de 75 à 99,9 %), de méthacrylate de méthyle ; et 50 % ou moins (par exemple de 0.1 à 25 %), préférentiellement 25 % ou moins (par exemple de 0.1 à 25 %), d'au moins un autre monomère différent du méthacrylate de méthyle, en poids par poids total du bloc M.

L'autre monomère, différent du méthacrylate de méthyle, constituant le bloc M, peut être un autre monomère (méth)acrylique ou un monomère non-(méth)acrylique.

Le monomère non-(méth)acrylique peut être choisi parmi le groupe consistant en le butadiène, l'isoprène, le styrène, le vinylnaphthalène, un monomère cyclosiloxane, le vinylpyridine et leurs dérivés (par exemple l' α -methylstyrène ou le tert-butylstyrène).

L'autre monomère (méth)acrylique peut être choisi parmi le groupe consistant en l'acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, l'acide (méth)acrylique, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de pentyle, le (méth)acrylate d'hexyle, le (méth)acrylate de cyclohexyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, les amides dérivés de l'acide (méth)acrylique (par exemple le N,N-diméthylacrylamide), le 2-méthoxyéthyl (méth)acrylate, le 2-aminoéthyl (méth)acrylate, le (méth)acrylate de polyéthylène glycole (PEG), dans lequel le groupe PEG a une masse molaire allant de 400 à 10.000 g/mol, et leurs mélanges.

Le bloc B élastomérique peut être constitué de monomère de (méth)acrylate d'alkyle. Alternativement, le bloc B peut comprendre au moins 95 % (par exemple de 95 à 99,9 %) de (méth)acrylate d'alkyle ; et 5 % ou moins (par exemple de 0.1 à 5 %) d'un autre monomère différent du (méth)acrylate d'alkyle, en poids par poids total du bloc B.

Le (méth)acrylate d'alkyle peut être choisi parmi le groupe consistant en l'acrylate d'éthyle ($T_g = -24^{\circ}\text{C}$), l'acrylate de butyle (-54°C), l'acrylate de 2-éthylhexyle (-85°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (-15°C), le méthacrylate de 2-éthylhexyle (-10°C) et leurs mélanges ; préférentiellement le (méth)acrylate d'alkyle est l'acrylate de butyle.

L'autre monomère, différent du (méth)acrylate d'alkyle, peut être choisi parmi le groupe consistant en le butadiène, l'isoprène, le styrène, le vinylnaphthalène, un monomère cyclosiloxane, le vinylpyridine et leurs dérivés (par exemple l' α -méthylstyrène ou le tert-butylstyrène).

Le copolymère dibloc B-M peut avoir une masse molaire moyenne en nombre comprise entre 10 000 et 500 000 g/mol, préférentiellement entre 20 000 et 200 000 g/mol.

Le copolymère dibloc B-M peut comprendre une fraction massique (en poids par poids total du copolymère) comprise entre 5 et 95 %, préférentiellement entre 15 et 85 %, en bloc M ; et entre 5 et 95 %, préférentiellement entre 15 et 85 %, en bloc B.

S'agissant du copolymère tribloc M-B-M, les deux blocs M sont constitués des mêmes monomères (ou co-monomères) que le bloc M du copolymère dibloc B-M tel que décrit ci-dessus. Ces deux blocs M peuvent être identiques ou différents. Par exemple, ces deux blocs M peuvent être différents par leur masse molaire, mais être constitués des mêmes monomères.

Le bloc B est constitué des mêmes monomères (ou co-monomères) que le bloc B du copolymère dibloc B-M tel que décrit ci-dessus.

Le copolymère tribloc M-B-M peut avoir une masse molaire moyenne en nombre comprise entre 10 000 g/mol et 500 000 g/mol, préférentiellement comprise entre 20 000 et 200 000 g/mol.

Le copolymère tribloc M-B-M peut comprendre une fraction massique (en poids par poids total du copolymère) comprise entre 10 et 80 %, préférentiellement entre 15 et 70 %, préférentiellement entre 40 à 60 %, en blocs M ; et entre 20 et 90 %, préférentiellement entre 30 et 85 %, préférentiellement entre 40 et 60 %, en bloc B. Un exemple de

copolymère tribloc M-B-M est un copolymère à blocs polyméthylméthacrylate-poly(styrène-co-butylacrylate)- polyméthylméthacrylate.

Les copolymères à blocs peuvent être fabriqués par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC), par exemple selon les procédés tels que décrits dans les demandes PCT
5 WO 96/24620 A et WO 00/71501 A1, ou par polymérisation anionique.

L'un ou moins parmi les blocs M et B peut être fonctionnalisé au moyen d'une ou plusieurs fonctions choisies parmi le groupe consistant en les fonctions acide, amine, amide, époxy, thiol, les groupes ammonium quaternaires, les groupes chlorés et les groupes fluorés.

10 Les copolymères à blocs sont commercialement disponibles sous la dénomination Nanostrength® d'Arkema.

Monomères (méth)acrylates

La composition comprend au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse (T_g) d'au moins 85°C.

15 La composition peut comprendre de 45 à 75 %, préférentiellement de 45 à 70 %, préférentiellement de 45 à 65 %, d'au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse d'au moins 85°C, en poids par poids total de la composition. La composition peut comprendre, par exemple, de 45 à 46 %,
20 alternativement de 46 à 47 %, alternativement de 47 à 48 %, alternativement de 48 à 49 %, alternativement de 49 à 50 %, alternativement de 50 à 51 %, alternativement de 51 à 52 %, alternativement de 52 à 53 %, alternativement de 53 à 54 %, alternativement de 54 à 55 %, alternativement de 55 à 56 %, alternativement de 56 à 57 %,
25 alternativement de 57 à 58 %, alternativement de 58 à 59 %, alternativement de 59 à 60 %, alternativement de 60 à 61 %, alternativement de 61 à 62 %, alternativement de 62 à 63 %, alternativement de 63 à 64 %, alternativement de 64 à 65 %, alternativement de 65 à 66 %, alternativement de 66 à 67 %, alternativement de 67 à 68 %,
30 alternativement de 68 à 69 %, alternativement de 69 à 70 %, alternativement de 70 à 71 %, alternativement de 71 à 72 %, alternativement de 72 à 73 %, alternativement de 73 à 74 %, alternativement de 74 à 75 %, d'au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse d'au moins 85°C, en poids par poids total de la composition.

Le monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse d'au moins 85°C peut être choisi parmi le groupe consistant en le méthacrylate de méthyle, le tert-butyl méthacrylate, le phényl-méthacrylate, l'isobornyl méthacrylate, l'isobornyl acrylate,
35 le cyclohexyl méthacrylate, le 4-ter-butylcyclohexyl méthacrylate, le dihydrodicyclopentadienyl acrylate et leurs mélanges ; préférentiellement le monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse d'au moins 85°C est le méthacrylate de méthyle.

Monomères alkoxysilane (méth)acrylates

40 La composition comprend au moins un monomère alkoxysilane (méth)acrylate.

La composition peut comprendre de 2 à 15 %, préférentiellement de 3 à 10 %, préférentiellement de 4 à 6 %, d'au moins un monomère alkoxyasilane (méth)acrylate, en poids par poids total de la composition. La composition peut comprendre, par exemple, de 2 à 3 %, alternativement de 3 à 4 %, alternativement de 4 à 5 %, alternativement de 5 à 6 %, alternativement de 6 à 7 %, alternativement de 7 à 8 %, alternativement de 8 à 9 %, alternativement de 9 à 10 %, alternativement de 10 à 11 %, alternativement de 11 à 12 %, alternativement de 12 à 13 %, alternativement de 13 à 14 %, alternativement de 14 à 15 %, d'au moins un monomère alkoxyasilane (méth)acrylate, en poids par poids total de la composition.

Le monomère alkoxyasilane (méth)acrylate, y inclus le monomère alkyl alkoxyasilane (méth)acrylate, peut être choisi parmi le groupe consistant en les monomères trialkoxyasilane (méth)acrylates ; préférentiellement en les monomères triméthoxyasilane (méth)acrylates ; préférentiellement le monomère alkoxyasilane (méth)acrylate est choisi parmi le groupe consistant en le 3-(triméthoxysilyl)propyl acrylate, le 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate, le triméthoxysilyl acrylate, le triméthoxysilyl acrylate et leurs mélanges ; préférentiellement le monomère alkoxyasilane (méth)acrylate est le triméthoxysilyl acrylate.

Le triméthoxyasilane acrylate est disponible commercialement sous la dénomination Silquest® A174 de Momentive®.

Photoamorceur

La composition comprend au moins un photoamorceur. Tout composé susceptible d'amorcer la photopolymérisation de la composition adhésive, en particulier tout composé susceptible d'initier la polymérisation radicalaire des monomères et/ou oligomères uréthane (méth)acrylates par irradiation aux ultraviolets (UV) ou lumière visible, pour obtenir l'adhésif, peut être utilisé.

La composition peut comprendre de 0.1 à 5 %, préférentiellement de 0.5 à 4 %, préférentiellement de 1 à 3 %, d'au moins un photoamorceur, en poids par poids total de la composition. La composition peut comprendre, par exemple, de 0.1 à 1 %, alternativement de 1 à 2 %, alternativement de 2 à 3 %, alternativement de 3 à 4 %, alternativement de 4 à 5 %, d'au moins un photoamorceur, en poids par poids total de la composition.

Le photoamorceur peut être choisi parmi le groupe consistant en le phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine oxide, le triéthylbenzoyl-diphénylphosphine oxide, le thioxanthen-9-one, le 4,4-bis(diéthylamino)benzophenone, le 9,10-phenanthrene quione, le benzoyltriméthylgermane, le dibenzoyldiéthylgermane, le bis-(4-méthoxybenzoyl)diéthylgermanium et leurs mélanges ; préférentiellement le phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine oxide. Un mélange peut comprendre par exemple le benzophénone, l' α -hydroxykéton et le triéthylbenzoyl-diphénylphosphine oxide. Un autre mélange peut comprendre par exemple le benzoyltriméthylgermane, le dibenzoyldiéthylgermane et le bis-(4-méthoxybenzoyl)diéthylgermanium.

Le phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine oxide est disponible commercialement sous la dénomination Irgacure® 819 de Ciba® Specialty Chemicals. Le mélange comprenant le benzophénone, l'α-hydroxykéton et le triéthylbenzoyl-diphénylphosphine oxide est disponible commercialement sous la dénomination Esacure® KTO 46 de Lehigh.

Autre monomère (méth)acrylate

La composition peut comprendre au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 0°C. Dans ce mode de réalisation, la composition comprend le mélange d'un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse d'au moins 85°C et un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C.

La composition peut comprendre de 0 à 5 % d'au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C, en poids par poids total de la composition. Si présent, la composition peut comprendre de 0.1 à 5 %, d'au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C, en poids par poids total de la composition. La composition peut comprendre, par exemple, de 0 à 1 % (de 0.1 à 1 %), alternativement de 1 à 2 %, alternativement de 2 à 3 %, alternativement de 3 à 4 %, alternativement de 4 à 5 %, d'au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C, en poids par poids total de la composition.

Le monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C peut être choisi parmi le groupe consistant en l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de dodécyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de 2-propylheptyle, le méthacrylate d'isodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle et leurs mélanges ; préférentiellement l'acrylate de butyle.

Alternativement, la composition peut être substantiellement dépourvue de monomères (méth)acrylates ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 0°C.

Acide méthacrylique

La composition peut comprendre un monomère d'acide méthacrylique.

La composition peut comprendre de 0 à 20 % d'acide méthacrylique, en poids par poids total de la composition. Si présent, la composition comprend de 1 à 16 %, préférentiellement de 3 à 12 %, d'acide méthacrylique, en poids par poids total de la composition. La composition peut comprendre, par exemple, de 0 à 1 %, alternativement de 1 à 2 %, alternativement de 2 à 3 %, alternativement de 3 à 4 %, alternativement de 4 à 5 %, alternativement de 5 à 6 %, alternativement de 6 à 7 %, alternativement de 7 à 8 %, alternativement de 8 à 9 %, alternativement de 9 à 10 %, alternativement de 10 à 11 %, alternativement de 11 à 12 %, alternativement de 12 à 13 %, alternativement de 13 à 14 %, alternativement de 14 à 15 %, alternativement de 15 à 16 %, alternativement

de 16 à 17 %, alternativement de 17 à 18 %, alternativement de 18 à 19 %, alternativement de 19 à 20 %, d'acide méthacrylique, en poids par poids total de la composition.

Oligomère uréthane (méth)acrylate

5 La composition peut comprendre au moins un oligomère uréthane (méth)acrylate.

La composition peut comprendre de 0 à 7 % d'au moins un oligomère uréthane (méth)acrylate, en poids par poids total de la composition. Si présent, la composition comprend de 0.1 à 7 %, préférentiellement de 3 à 6 %, d'au moins un oligomère uréthane (méth)acrylate, en poids par poids total de la composition. La composition peut
10 comprendre, par exemple, de 0 à 1 %, alternativement de 1 à 2 %, alternativement de 2 à 3 %, alternativement de 3 à 4 %, alternativement de 4 à 5 %, alternativement de 5 à 6 %, alternativement de 6 à 7 %, alternativement de 7 à 8 %, alternativement de 8 à 9 %, alternativement de 9 à 10 %, d'au moins un oligomère uréthane (méth)acrylate, en poids par poids total de la composition.

15 L'oligomère uréthane (méth)acrylate peut être choisi parmi les oligomères uréthanes diacrylates aliphatiques, préférentiellement l'oligomère uréthane (méth)acrylate est du diacrylate uréthane aliphatique.

La composition peut comprendre en outre au moins un diluant réactif monofonctionnel.

La composition peut comprendre de 0 à 0,7 % d'au moins un diluant réactif
20 monofonctionnel, en poids par poids total de la composition. Si présent, la composition comprend de 0,1 à 0,7 %, préférentiellement de 0,3 à 0,7 %, d'au moins un diluant réactif monofonctionnel, en poids par poids total de la composition.

Le diluant réactif monofonctionnel peut être le 2-(2-éthoxy-éthoxy) éthyl acrylate. Le mélange d'un oligomère uréthane (méth)acrylate et d'un diluant réactif monofonctionnel,
25 constitué d'environ 90 % d'uréthane diacrylate aliphatique et d'environ 10 % de 2-(2-éthoxy-éthoxy) éthyl acrylate en poids par poids total du mélange, est disponible commercialement sous la dénomination CN966H90® de Sartomer.

Viscosité

La composition photopolymérisable adhésive est de préférence une composition liquide.

30 La composition peut avoir une viscosité de 100 à 10 000 mPa.s, préférentiellement de 500 à 5 000 mPa.s, plus préférentiellement de 1 000 à 2 500 mPa.s. La viscosité peut être mesurée selon la norme NF EN 12092 « Adhésifs – Détermination de la viscosité » en utilisation un viscosimètre Brookfield DVIII Ultra (mobile : SC4-27, rotation : 20 tour/minute, température : 25°C).

35 La composition a une température de transition vitreuse, préférentiellement d'au moins 85°C, préférentiellement d'au moins 90°C, préférentiellement d'au moins 100°C.

Dans des modes de réalisation particuliers, la composition peut comprendre (alternativement peut être constituée de), en poids par poids total de la composition :

- de 20 à 35 %, préférentiellement de 25 à 30 %, d'au moins un copolymère à blocs ;

- de 45 à 75 %, préférentiellement de 45 à 70 %, préférentiellement de 45 à 65 %, d'au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse d'au moins 85°C ;
- de 2 à 15 %, préférentiellement de 3 à 10 %, préférentiellement de 4 à 6 %, d'au moins un monomère alkoxyasilane (méth)acrylate ;
- de 0.1 à 5 %, préférentiellement de 0.5 à 4 %, préférentiellement de 1 à 3 %, d'au moins un photoamorceur ;
- de 0 à 5 %, préférentiellement de 0.1 à 5 %, d'au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C ;
- de 0 à 20 %, préférentiellement de 1 à 16 %, préférentiellement de 3 à 12 %, d'acide méthacrylique ;
- de 0 à 7 %, préférentiellement de 0.1 à 7 %, préférentiellement de 3 à 6 %, d'au moins un oligomère uréthane (méth)acrylate ; et
- de 0 à 0.7 %, préférentiellement de 0,1 à 0.7 %, préférentiellement de 0,3 à 0,7 %, d'au moins un diluant réactif monofonctionnel.

Dans des modes de réalisation particuliers, la composition peut comprendre (alternativement peut être constituée de) :

- au moins un copolymère à blocs ; préférentiellement au moins un copolymère à blocs (méth)acrylique ; préférentiellement un copolymère à blocs (méth)acrylique présentant une structure tribloc M-B-M ;
- au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse d'au moins 85°C ; préférentiellement un monomère choisi parmi le groupe consistant en le méthacrylate de méthyle, le tert-butyl méthacrylate, le phényl-méthacrylate, l'isobornyl méthacrylate, l'isobornyl acrylate, le cyclohexyl méthacrylate, le 4-ter-butylcyclohexyl méthacrylate, le dihydrodicyclopentadienyl acrylate et leurs mélanges ; préférentiellement un monomère étant le méthacrylate de méthyle ;
- au moins un monomère alkoxyasilane (méth)acrylate ; préférentiellement un monomère choisi parmi le groupe consistant en les monomères trialkoxyasilane (méth)acrylates ; préférentiellement en les monomères triméthoxyasilane (méth)acrylates ; préférentiellement en le 3-(triméthoxysilyl)propyl acrylate, le 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate, le triméthoxysilyl acrylate, le triméthoxysilyl acrylate et leurs mélanges ; préférentiellement un monomère étant le triméthoxysilyl acrylate ;
- au moins un photoamorceur ; préférentiellement un photoamorceur choisi parmi le groupe consistant en le phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine oxide, le triéthylbenzoyl-diphenylphosphine oxide, le thioxanthen-9-one, le 4,4-bis(diéthylamino)benzophenone, le 9,10-phenanthrene quione, le benzoyltriméthylgermane, le dibenzoyldiéthylgermane, le bis-(4-methoxybenzoyl)diéthylgermanium et leurs mélanges ; préférentiellement un

photoamorceur étant le phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine oxide ;

- optionnellement au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C ; préférentiellement un monomère choisi parmi le groupe consistant en l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de dodécyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de 2-propylhéptyle, le méthacrylate d'isodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle et leurs mélanges ;
préférentiellement un monomère étant l'acrylate de butyle ;

- optionnellement un monomère d'acide méthacrylique ;
- optionnellement au moins un oligomère uréthane (méth)acrylate ; préférentiellement un oligomère choisi parmi les oligomères uréthanes diacrylates aliphatiques ; préférentiellement un oligomère étant du diacrylate uréthane aliphatique ;
- optionnellement au moins un diluant réactif monofonctionnel ; préférentiellement un diluant étant le 2-(2-éthoxy-éthoxy) éthyl acrylate.

Composition mono-composant

Préférentiellement, la composition est une composition mono-composant, c'est-à-dire une composition prête à l'emploi. *A contrario*, préférentiellement, la composition n'est pas une composition multi-composants, c'est-à-dire un kit comprenant au moins deux composants conditionnés séparément, lesquels composants étant destinés à être mélangés ensemble extemporanément, juste avant application de la composition ainsi obtenue.

Une composition mono-composant ne nécessite pas d'être préparée sous la forme d'au moins deux composants distincts, devant être mélangés juste avant leur utilisation, afin d'éviter une polymérisation prématurée. En effet, la composition mono-composant comprend au moins un photoamorceur, permettant d'initier la polymérisation dès lors que la composition est exposée à un rayonnement lumineux, en particulier un rayonnement ultraviolet (UV). Afin d'éviter toute polymérisation prématurée ou intempestive, la composition ne doit pas être exposée à la lumière.

Produit adhésif

Dans un deuxième aspect, la présente invention comprend un produit adhésif.

Le produit adhésif comprend la composition photopolymérisable adhésive telle que décrite ci-dessus et un récipient opaque la contenant. Par « *récipient opaque* » on entend un récipient dont les parois ne laissent pas passer la lumière susceptible d'activer le photoamorceur, notamment la lumière visible et les rayonnements ultraviolets (inférieurs à 600 nm).

Le récipient opaque peut être tout récipient susceptible de contenir la composition et d'en conserver les propriétés, en particulier les propriétés adhésives. L'utilisation d'un récipient opaque permet de ne pas exposer la composition à la lumière (en particulier aux rayonnements ultraviolets) avant utilisation, c'est-à-dire pendant son stockage et son transport, et évite ainsi toute polymérisation prématurée ou intempestive.

Le récipient peut être choisi, par exemple, parmi le groupe consistant en une bouteille ou un tube.

Adhésif

Dans un troisième aspect, la présente invention concerne un adhésif, en particulier un adhésif obtenu à partir de la composition photopolymérisable adhésive telle que décrite ci-dessus. Par « *adhésif* » ou « *composition adhésive photopolymérisée* » on entend la couche adhésive obtenue par application de la composition photopolymérisable adhésive, par photopolymérisation de celle-ci et optionnellement par mise en forme de l'adhésif ainsi obtenu.

L'adhésif est obtenu par le procédé comprenant les étapes suivantes :

- application de la composition photopolymérisable adhésive telle que décrite ci-dessus sur au moins un capot et/ou un dispositif électronique ou optoélectronique ;
- photopolymérisation de la composition appliquée pour obtenir un adhésif polymérisé ; et
- optionnellement mise en forme de l'adhésif polymérisé.

L'adhésif peut prendre la forme d'un film.

L'application de la composition peut être mise en œuvre par une technique d'application conventionnelle, par exemple les techniques suivantes : enduction en filière à fente (slot-die coating), revêtement par immersion (deep coating), impression jet d'encre, sérigraphie, dépôt par centrifugation (spin coating), dépôt par pulvérisation (spray coating) ou avec applicateur couteau rigide (doctor blade).

La photopolymérisation de la composition peut être mise en œuvre par exposition à des rayonnements ultraviolets (UV) et à la lumière visible, notamment par l'utilisation d'une lampe UV émettant dans une gamme permettant d'activer le photoamorceur sans être absorbé par le capot d'encapsulation. Une lampe UV adaptée peut être, par exemple, une source UV de type UV LED système Delolux® 03S. La photopolymérisation peut être mise en œuvre entre 1 et 10 min.

La mise en forme optionnelle de l'adhésif peut être mise en œuvre, par exemple, par une technique de thermoformage.

L'adhésif peut avoir une épaisseur de 10 à 200 μm , préférentiellement de 10 à 100 μm , préférentiellement de 10 à 30 μm .

L'adhésif présente un certain nombre d'avantages, en particulier pour une utilisation à une température d'au moins 70°C, préférentiellement d'au moins 85°C, par exemple lorsque le dispositif électronique ou optoélectronique est une cellule photovoltaïque ou lorsque le dispositif doit répondre à des normes de test en température (applications automobiles par exemple).

L'adhésif présente préférentiellement des propriétés adhésives satisfaisantes, notamment pour permettre une cohésion satisfaisante entre le dispositif électronique ou optoélectronique et les capots, même pour les modules flexibles.

L'adhésif présente préférentiellement des propriétés optiques satisfaisantes, en particulier une transparence satisfaisante, notamment pour permettre la transmission des ondes lumineuses vers le dispositif électronique ou optoélectronique et/ou pour en limiter la diffraction, en particulier lorsque le dispositif est une cellule photovoltaïque. L'adhésif peut avoir une transparence de 90% en transmission entre 400 et 800nm. La transparence peut être mesurée par spectrométrie de transmission UV-visible.

L'adhésif présente préférentiellement des propriétés électriques satisfaisantes, en particulier des propriétés d'isolation électrique satisfaisantes, notamment pour éviter tout court-circuit à l'intérieur du module. Les propriétés d'isolation électrique peuvent être mesurées avec la norme ASTM D149.

L'adhésif présente préférentiellement une résistance satisfaisante, en particulier au vieillissement sous rayonnement ultraviolet, à l'abrasion et/ou aux chocs.

L'adhésif présente préférentiellement des propriétés barrières satisfaisantes, en particulier des propriétés barrières à l'eau et à l'oxygène (air). Les propriétés barrières peuvent être mesurées avec la norme ASTM F1249 avec un taux de transmission de la vapeur d'eau (water vapour transmission rate) inférieur à 5 g.m⁻².j⁻¹, préférentiellement inférieur à 2 g.m⁻².j⁻¹, pour une épaisseur de 1 mm, à une température de 38°C et une humidité relative de 85 %.

L'adhésif présente préférentiellement des propriétés élastiques satisfaisantes. Les propriétés élastiques, en particulier la flexibilité, peuvent être mesurées à l'aide d'un testeur de flexion à mandrin cylindrique, avec la méthode de « *bending test* » en trois ou quatre points, ou avec des mesures de traction.

Module électronique ou optoélectronique

Dans un quatrième aspect, la présente invention concerne un module, préférentiellement un module flexible. Le module correspond à un dispositif électronique ou optoélectronique encapsulé.

Le module peut être obtenu par la superposition et l'assemblage d'une série de couches. La série de couches peut comprendre, dans cet ordre :

- un premier capot ;

- un premier adhésif tel que décrit ci-dessus ou obtenu à partir de la composition photopolymérisable adhésive telle décrite ci-dessus ;
- un dispositif électronique ou optoélectronique ;
- un deuxième adhésif tel que décrit ci-dessus ou obtenu à partir de la composition photopolymérisable adhésive telle décrite ci-dessus ; et
- un deuxième capot.

Le dispositif électronique ou optoélectronique peut lui-même comprendre une couche semi-conductrice déposée sur un substrat de support.

Cette série de couche peut comprendre également des couches additionnelles, notamment des couches intercalées entre un capot et un adhésif, par exemple une couche additionnelle améliorant l'adhésion entre la surface interne d'un capot et une couche de composition adhésive, un traitement de surface du capot, etc.

Dans le module ainsi obtenu, le dispositif électronique ou optoélectronique est préférentiellement enrobé par les deux adhésifs, lesquels se superposent à leur périphérie, afin de former un joint étanche. L'enrobage du dispositif électronique ou optoélectronique par les adhésifs, et son encapsulation entre les deux capots, permet de l'isoler de son environnement.

Le module ainsi obtenu présente des propriétés satisfaisantes, permettant de limiter, voire d'empêcher, tant la perméation orthogonale que la perméation latérale, tout en conservant les propriétés de flexibilité du dispositif électronique ou optoélectronique.

Le module peut avoir une épaisseur totale de 50 à 500 μm , préférentiellement de 50 à 300 μm , préférentiellement de 50 à 150 μm .

Les dispositifs électroniques ou optoélectroniques peuvent être choisis parmi les dispositifs rigides, flexibles ou leurs combinaisons ; préférentiellement les dispositifs sont des dispositifs flexibles ; préférentiellement les dispositifs sont choisis parmi les diodes électroluminescentes organiques, les cellules photovoltaïques organiques, les transistors organiques, les transistors ou les capteurs organiques.

Dans un mode de réalisation particulier, les cellules photovoltaïques sont des dispositifs de type pérovskite. Le matériau pérovskite dit halogéné peut comprendre dans sa structure cristalline un métal (par exemple le plomb ou l'étain), des cations organiques et inorganiques (par exemple le césium, le formamidinium et/ou l'ammonium), des anions halogénures (par exemple le bore ou l'iode). Les dispositifs de type pérovskite sont particulièrement adaptés aux applications photovoltaïques. Cependant, les dispositifs de type pérovskite peuvent présenter des problèmes de stabilité dans le temps, en raison de leur sensibilité à l'atmosphère, en particulier à la vapeur d'eau.

Les capots peuvent être identiques ou différents.

Les capots peuvent être monocouche ou multicouche.

Les capots peuvent être souples ou rigides, préférentiellement souples.

Le module peut avoir une orientation, par exemple en ce qu'il comprend un capot inférieur ou postérieur (communément dénommé « *face arrière* » ou « *backsheets* » en anglais) et

un capot supérieur ou antérieur (communément dénommé « *face avant* » ou « *frontsheet* » en anglais). Le capot supérieur ou antérieur est préférentiellement transparent et le capot inférieur ou postérieur est préférentiellement opaque.

En fonction du dispositif électronique ou optoélectronique utilisé et des caractéristiques et propriétés du module souhaitées, les capots peuvent avoir des propriétés spécifiques.

Un capot peut être un capot polymère.

Un capot peut être un capot inorganique.

Un capot polymère peut comprendre au moins une couche polymérique fluorée obtenue à partir d'au moins un polymère fluoré, par exemple le poly(fluorure de vinyl) (PVF), le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et leur mélange.

Un capot polymère peut comprendre au moins une couche polymérique obtenue à partir de polyéthylène téréphtalate (PET) (ou couche PET).

Un capot polymère peut comprendre au moins une couche polymérique obtenue à partir d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) (ou couche EVA).

Un capot monocouche peut comprendre une couche choisie parmi une couche polymérique fluorée, une couche PET ou une couche EVA. Un capot multicouche peut comprendre au moins deux couches, préférentiellement trois couches, choisies parmi une couche polymérique fluorée, une couche PET, une couche EVA ou leurs combinaisons. Par exemple, un capot tricotouche peut être un capot couche polymérique fluorée/couche PET/couche polymérique fluorée ou couche polymérique fluorée/couche PET/couche EVA.

La couche polymérique fluorée, la couche PET, la couche EVA et leurs combinaisons, et les capots monocouche ou multicouche obtenus à partir de celles-ci, sont particulièrement adaptées pour utilisation comme capot inférieur ou postérieur.

Un capot peut comprendre au moins une couche de verre.

Un capot peut comprendre au moins une couche polymérique obtenue à partir de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) (ou couche PMMA).

La couche de verre ou la couche PMMA est particulièrement adaptée pour utilisation comme capot supérieur ou antérieur.

Un capot flexible, particulièrement adapté à l'encapsulation des dispositifs électroniques ou optoélectroniques flexibles, en particulier les cellules photovoltaïques organiques, par exemple les dispositifs de type pérovskite, est disponible commercialement sous la dénomination 3M Ultra-Barrier Solar Film de 3M®. Ce capot est un capot multicouche laminé comprenant un film PET, une couche inorganique barrière, un film dit PSA (pressure sensitive adhésive ou adhésif sensible à la pression) et un film fluoro-polymère.

Procédé d'obtention du module électronique ou optoélectronique

Dans un cinquième aspect, la présente invention concerne un procédé d'obtention du module tel que décrit ci-dessus, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- la fourniture d'un dispositif électronique ou optoélectronique ;
- la fourniture d'une composition photopolymérisable adhésive telle que décrite ci-dessus ;
- la fourniture d'un premier capot ;
- 5 - la fourniture d'un deuxième capot ;
- l'application de couches de composition photopolymérisable adhésive sur la surface du dispositif et/ou sur des surfaces internes respectives des premier et deuxième capots ;
- le laminage du dispositif et des couches de composition photopolymérisable adhésive entre les surfaces internes respectives des premier et deuxième capots ;
- 10 et
- la photopolymérisation des couches de composition photopolymérisable adhésive.

La méthode peut comprendre également une étape d'irradiation au rayonnements ultraviolets-ozone du premier capot et/ou du deuxième capot avant l'étape d'application et/ou l'étape de laminage.

Dans un mode de réalisation particulier, les modules rigides sont obtenus par une technique par lamination (laminage) sous vide en température (désignée « *plaque à plaque* » ou « *sheet to sheet* » en anglais).

Dans un mode de réalisation particulier, les modules flexibles sont obtenus par une technique rouleau à rouleau (« *roll to roll* » en anglais), telle que décrite par exemple dans l'article de S. Razza *et al.* intitulé « *Research Update : Large-area deposition, coating, printing, and processing techniques for the upscaling of perovskite solar cell technology* », APL Materials (2016) 4(9). Cette technique est particulièrement adaptée aux dispositifs électroniques ou optoélectroniques flexibles ; préférentiellement les dispositifs choisis parmi les diodes électroluminescentes organiques, les cellules photovoltaïques organiques, les transistors organiques, ou les capteurs organiques ;

25 préférentiellement les dispositifs de type pérovskite.

Applications et utilisations

Dans un sixième aspect, la présente invention concerne l'utilisation de la composition photopolymérisable adhésive telle que décrite ci-dessus, et de l'adhésif tel que décrit ci-dessus obtenu à partir de celle-ci, pour l'encapsulation de dispositifs électroniques ou optoélectroniques, en particulier pour l'encapsulation de dispositifs électroniques ou optoélectroniques flexibles, par exemple pour l'encapsulation de dispositifs photovoltaïques organiques, notamment les dispositifs de type pérovskite.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Liste des matériaux et équipements

- 5 Copolymère à blocs : copolymère tribloc M-B-M [copolymère à blocs polyméthylméthacrylate-poly(styrène-co-butylacrylate)- polyméthylméthacrylate] (abréviation : M-B-M)
- Monomères (méth)acrylates ayant une température de transition vitreuse d'au moins 85°C : méthacrylate de méthyle (abréviation : MAM)
- 10 Monomères alkoxysilane (méth)acrylates : triméthoxysilane acrylate (produit Silquest® A174 de Momentive®) (abréviation : A174)
- Photoamorceurs : phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine oxide (produit Irgacure® 819 de Ciba® Specialty Chemicals) (abréviation : I819), également disponible chez Sigma-Aldrich
- 15 Monomères (méth)acrylates ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C : l'acrylate de butyle (abréviation : ABu)
- Acide méthacrylique (abréviation : AMA)
- Oligomères uréthanes (méth)acrylates : diacrylate uréthane aliphatique dans 10 % de 2-(2-éthoxy-éthoxy) éthyl acrylate (produit CN966H90® de Sartomer) (abréviation : CN966)
- 20 Composition commerciale : delo® katiobond® Ip655 de Delo
- Source lumineuse : UV LED système Delolux® 03S

Modules à tester

- 25 Les modules à tester sont communément désignés les éprouvettes.
- Couche PK : couche pérovskite de formule $\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,88}\text{Br}_{0,12})_3$ d'une surface de 4x4 cm (16 cm²)
- Couche en verre : couche d'une surface de 5x5 cm (25 cm²)
- Couche ITO : couche en oxyde d'indium dopé à l'étain
- 30 Couche SnO₂ : couche de dioxyde d'étain
- Les couches en verre, ITO et/ou SnO₂ forment le substrat support en tant que tel.
- Module multicouche 1 : verre/ITO/SnO₂/PK
- Module multicouche 2 : verre/ITO/PK/ITO
- 35 Les couches SnO₂ et/ou PK sont déposées par la technique de revêtement par centrifugation. La couche supérieure ITO (module 2) est déposée par dépôt physique par phase vapeur (physical vapour deposition).
- Les couches pérovskites sont déposées sur le substrat support, avec un débord de 5 mm entre le bord du substrat et la couche pérovskite.
- Les modules sont individuellement encapsulés entre deux capots en verre ayant une
- 40 épaisseur de 1.2 mm par l'intermédiaire des compositions photopolymérisables à tester.

Méthodes test

Les propriétés thermiques et barrières aux gaz des modules testés ont été analysées avec un analyseur calorimétrique différentiel (DSC). Les mesures sont effectuées sur trois cycles de refroidissement-chauffe allant de -80 à 200°C à une vitesse de 10°C par minute. La température de transition vitreuse est mesurée sur le troisième cycle de chauffe avec la méthode de la tangente à mi-hauteur calculé entre 40° et 140°C.

La vitesse de dégradation (cm²/h) est déterminée par rapport à la dégradation d'une couche pérovskite. La dégradation des modules testés a été appréciée avec la méthode suivante : l'éprouvette telle que décrite ci-dessus est placée dans une enceinte climatique à une température de 85°C et une humidité relative de 85 % conformément aux conditions climatiques de test des modules photovoltaïques rapportés dans la méthode standard IEC 61615, afin de déterminer un paramètre algorithmique de vitesse de dégradation (cm²/h). Cf. l'article de E. Booker *et al.* intitulé « *Perovskite Test: A high throughput method to screen ambient encapsulation conditions* », Energy Technology (2020) 8(12). Des clichés photographiques des éprouvettes sont réalisés régulièrement, par exemple environ tous les 48 h, afin d'évaluer le vieillissement des couches pérovskite. La surface résiduelle des couches pérovskite (épaisseur) est déterminée, afin de calculer la vitesse de dégradation de ces couches (cm²/h) à partir d'une régression linéaire des points compris entre 12 cm² et 2 cm². Les zones ayant une épaisseur de 180 nm ou moins sont considérées comme étant des zones dégradées (zones noires par analyse algorithmique) et les zones ayant une épaisseur supérieure à 180 nm sont considérées comme étant des zones intactes (zones grises par analyse algorithmique).

Compositions photopolymérisables adhésives

Les compositions photopolymérisables adhésives suivantes ont été préparées (cf. le tableau 1, proportions exprimées en pourcentage massique par rapport au poids total de la composition photopolymérisable adhésive) :

Table 1

	M-B-M	MAM	A174	ABu	AMA	CN966	I819
Ex1	29,21	53,55	4,87	0	4,87	4,87	2,63
Ex2	20,45	62,31	4,87	0	4,87	4,87	2,63
Ex3	34,08	48,68	4,87	0	4,87	4,87	2,63
Ex4	29,21	53,55	4,87	0	9,74	0	2,63
Ex5	25,32	53,55	4,87	3,89	4,87	4,87	2,63
CExA	29,21	37,48	4,87	16,07	4,87	4,87	2,63
CExB	29,21	44,98	4,87	8,57	4,87	4,87	2,63

Les compositions CExA et CExB sont des compositions comparatives.

5

Test 1

Dans un premier test, la vitesse de dégradation de modules multicouche 1 obtenus avec la composition Ex1 (invention) et les compositions CExA et CExB (comparatives) est testée. Deux séries de tests sont réalisés avec chaque composition.

Ces compositions diffèrent notamment par la proportion en monomères (méth)acrylates ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C (en l'espèce en acrylate de butyle), considérant qu'elles comprennent une proportion totale identique (53.55 %) en monomères (méth)acrylates, c'est-à-dire le mélange de monomères ayant une température de transition vitreuse d'au moins 85°C et de monomères (méth)acrylates ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C.

Les températures de transition vitreuse des compositions utilisées sont les suivantes : 62,6°C pour la composition CExA, 75,7°C pour la composition CExB et 94,14°C pour la composition Ex1. La composition Ex5 (invention) présente une température de transition vitreuse de 86,2°C.

Les modules testés sont photographiés à des intervalles réguliers. Les clichés sont pris à 0h, 159h, 280h, 351h, 447h, 521h, 624h, 737h, 852h, 948h et 1091h, tels qu'illustrés à la figure 1 (les premières lignes correspondent aux photographies et les secondes lignes correspondent aux images après analyse informatique).

La vitesse de dégradation est corrélée à la diminution de la surface pérovskite au cours du temps, par rapport aux surface pérovskites non dégradées (temps = 0h), ce qui permet de comparer l'influence des différentes compositions sur la perméation latérale.

Tel qu'illustré à la figure 2, contrairement à la composition Ex1, ce test démontre que les compositions comparatives, comprenant une proportion élevée en monomères (méth)acrylates ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C, présentent

30

une température de transition vitreuse insuffisante et une vitesse de dégradation élevée, ce qui correspond à une vitesse de perméation latérale élevée.

En outre, les modules testés selon l'invention présentent un taux de transmission de la vapeur d'eau (water vapor transmission rate) de $2 \text{ g.mm.M}^{-2}.\text{d}^{-1}$, selon la méthode décrite dans l'article de A. Kovrov *et al.* intitulé « *Novel acrylic monomers for organic photovoltaics encapsulation* », Solar Energy Materials & Solar Cells (2020) 110210.

Test 2

Dans un deuxième test, la vitesse de dégradation de modules multicouche 2 obtenus avec les compositions Ex1-3 (invention) est testée. Deux séries de tests sont réalisés avec chaque composition.

Ces compositions diffèrent notamment par la proportion en copolymère à blocs.

Les modules testés sont photographiés à des intervalles réguliers. Les clichés sont pris à 0h, 265h, 505h, 771h, 1002h, tels qu'illustrés à la figure 3 (chaque ligne correspond aux photographies).

Ce test démontre qu'il n'y a pas de différence significative entre les vitesses de dégradation des trois types de modules testés, confirmant que ces proportions en copolymères à blocs n'influent pas négativement les propriétés barrières aux gaz des compositions adhésives ni leur température de transition vitreuse, tout en conservant des propriétés élastiques (flexibilité) satisfaisantes.

Test 3

Dans un troisième test, le photo-vieillissement sous illumination continue sous 1 soleil (sun – spectre AM 1.5) de couches adhésives obtenues à partir de la composition Ex1 (invention) d'une épaisseur d'environ 200 μm est testé, par comparaison à des couches obtenues avec une composition disponible commercialement (delo® katiobond® Ip655) et ayant une épaisseur de 200 μm .

Tel qu'illustré dans le graphique selon la figure 4, le photo-vieillissement des couches, et leur jaunissement éventuel, est mesuré entre 0 et 1600 h. Les ronds vides (blancs) correspondent aux données relatives à la composition commerciale à 1600 h, les ronds pleins (noirs) correspondent aux données relatives à la composition commerciale à 0 h, les triangles vides (blancs) correspondent aux données relatives à la composition Ex1 à 1600 h, les triangles pleins (noirs) correspondent aux données relatives à la composition Ex1 à 0 h

Ce test démontre un jaunissement significatif de la couche obtenue avec une composition disponible commercialement, ce qui entraîne nécessairement une diminution de la plage de transmission de la lumière, contrairement aux couches adhésives obtenues à partir de la composition Ex1 (invention).

REVENDICATIONS

1. Composition photopolymérisable adhésive comprenant, en poids par poids total de la composition photopolymérisable adhésive :
de 20 à 35 % d'au moins un copolymère à blocs, de préférence un copolymère à blocs (méth)acrylique;
de 45 à 75 % d'au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse (Tg) d'au moins 85°C ;
de 2 à 15 % d'au moins un monomère alcoxysilane (méth)acrylate ; et
de 0.1 à 5 % d'au moins un photoamorceur.
2. Composition photopolymérisable adhésive, selon la revendication 1, selon laquelle le copolymère à blocs est choisi parmi le groupe consistant en les copolymères à blocs comprenant au moins un bloc M et au moins un bloc B ;
ledit bloc M désignant un bloc polymère comprenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle ; et
le bloc B désignant un bloc polymère élastomérique incompatible avec le bloc M, et dont la température de transition vitreuse (Tg) est inférieure à 20°C.
3. Composition photopolymérisable adhésive, selon l'une des revendications précédentes, selon laquelle le monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse d'au moins 85°C est choisi parmi le groupe consistant en le méthacrylate de méthyle, le tert-butyl méthacrylate, le phényl-méthacrylate, l'isopropyl méthacrylate, l'isobornyl méthacrylate, l'isobornyl acrylate, le cyclohexyl méthacrylate, le 4-ter-butylcyclohexyl méthacrylate, le dihydrodicyclopentadienyl acrylate et leurs mélanges.
4. Composition photopolymérisable adhésive, selon l'une des revendications précédentes, selon laquelle le monomère alcoxysilane (méth)acrylate est choisi parmi le groupe consistant en les monomères trialkoxysilane (méth)acrylates.
5. Composition photopolymérisable adhésive, selon l'une des revendications précédentes, comprenant, en outre au moins un monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C, un monomère d'acide méthacrylique, au moins un oligomère uréthane (méth)acrylate, au moins un diluant réactif monofonctionnel et leurs mélanges.

6. Composition photopolymérisable adhésive, selon la revendication 5, selon laquelle le monomère (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C, si présent, est choisi parmi le groupe consistant en l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'héxyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de dodécyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de 2-éthylhéxyle, l'acrylate de 2-propylhéptyle, le méthacrylate d'isodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle et leurs mélanges.
7. Composition photopolymérisable adhésive, selon l'une des revendications précédentes, en ce qu'elle est une composition mono-composant.
8. Composition photopolymérisable adhésive selon l'une quelconque des revendications précédentes, en ce qu'elle a une température de transition vitreuse d'au moins 85°C, préférentiellement d'au moins 90°C, plus préférentiellement d'au moins 100°C.
9. Produit adhésif comprenant la composition photopolymérisable adhésive selon l'une des revendications précédentes et un récipient opaque la contenant.
10. Adhésif obtenu par le procédé comprenant les étapes suivantes :
application d'une composition photopolymérisable adhésive selon l'une des revendications 1 à 8 sur au moins un capot et/ou un dispositif électronique ou optoélectronique ;
photopolymérisation de la composition photopolymérisable adhésive appliquée pour obtenir un adhésif polymérisé ; et
optionnellement mise en forme de l'adhésif polymérisé.
11. Module électronique ou optoélectronique comprenant l'assemblage d'une série de couches comprenant, dans cet ordre :
un premier capot ;
un premier adhésif selon la revendication 10 ou obtenu à partir de la composition photopolymérisable adhésive selon l'une des revendications 1 à 8 ;
un dispositif électronique ou optoélectronique flexible ;
un deuxième adhésif selon la revendication 10 ou obtenu à partir de la composition photopolymérisable adhésive selon l'une des revendications 1 à 8 ; et
un deuxième capot.

- 5 **12.** Module électronique ou optoélectronique, selon la revendication 11, selon lequel le dispositif électronique ou optoélectronique flexible est choisi parmi les diodes électroluminescentes organiques, les cellules photovoltaïques organiques, les transistors organiques, ou les capteurs organiques.
- 10 **13.** Module électronique ou optoélectronique, selon l'une des revendications 10 ou 12, selon lequel le dispositif électronique ou optoélectronique flexible est un dispositif de type pérovskite.
- 15 **14.** Procédé d'obtention du module selon l'une des revendications 11 à 13, le procédé comprenant les étapes suivantes :
la fourniture d'un dispositif électronique ou optoélectronique ;
la fourniture d'une composition photopolymérisable adhésive selon l'une des revendications 1 à 8 ;
la fourniture d'un premier capot ;
la fourniture d'un deuxième capot ;
l'application de couches de composition photopolymérisable adhésive sur la surface du dispositif et/ou sur des surfaces internes respectives des premier et deuxième capots ;
le laminage du dispositif et des couches de composition photopolymérisable adhésive entre les surfaces internes respectives des premier et deuxième capots ; et
la photopolymérisation des couches de composition photopolymérisable adhésive.
- 25 **15.** Utilisation de la composition photopolymérisable adhésive selon l'une des revendication 1 à 8, ou de l'adhésif selon la revendication 8, pour l'encapsulation de dispositifs électroniques ou optoélectroniques flexibles.
- 30

Fig. 1

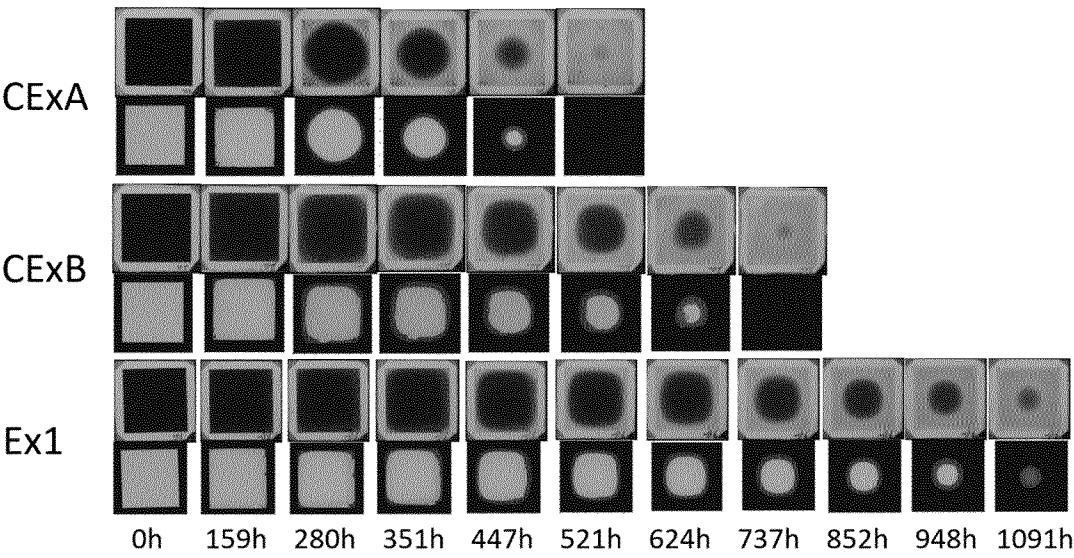


Fig. 2

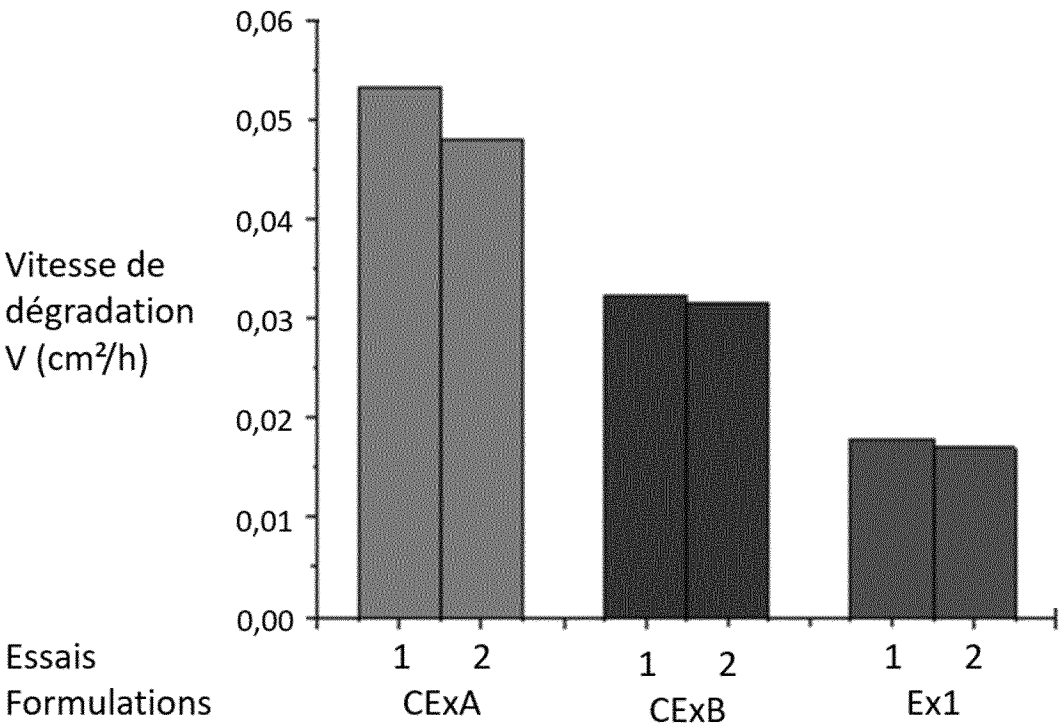


Fig. 3

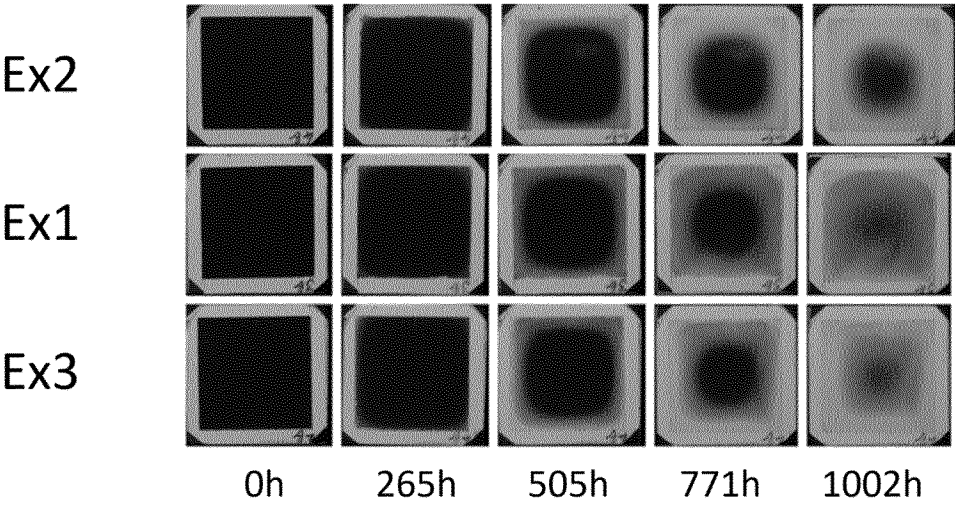
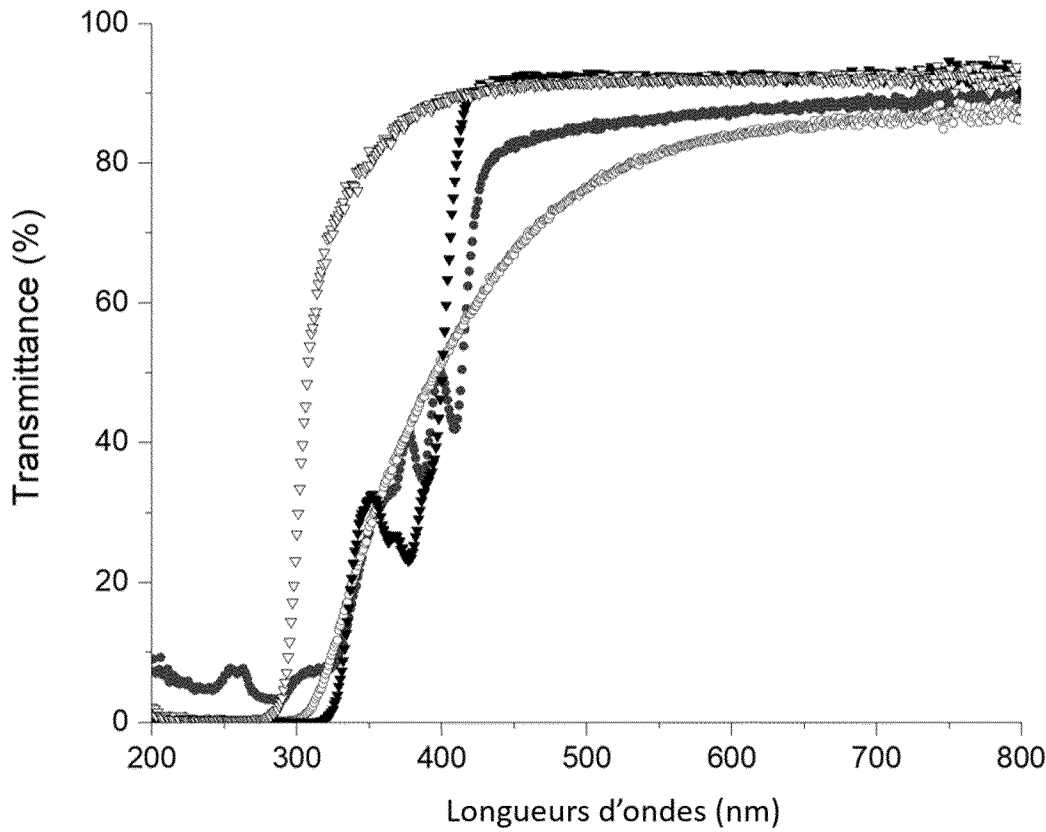


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/087431**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C09J 4/06**(2006.01)i; **C08F 2/48**(2006.01)i; **C08F 287/00**(2006.01)i; **H01L 31/048**(2014.01)i

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)

C08F; C09J; H01L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011026551 A (KANEKA CORP) 10 February 2011 (2011-02-10) claim 1 example 3 paragraphs [0036], [0067], [0075] - [0090]	1-12
Y	EP 2566902 B1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 11 June 2014 (2014-06-11)	1-10,15
A	claims 1,2,6,8 table 1	11-14
Y	WO 2008080913 A1 (JACRET [FR]; CURET ARNAUD [FR]; DAVID REGIS [FR]) 10 July 2008 (2008-07-10)	1-10,15
A	page 9, lines 6-14 examples 1-6	11-14



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 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

05 April 2023

Date of mailing of the international search report

17 April 2023

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Fernandez Recio, L

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/087431

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2011026551	A	10 February 2011	NONE			
EP	2566902	B1	11 June 2014	CN	102869692	A	09 January 2013
				EP	2566902	A1	13 March 2013
				ES	2494615	T3	15 September 2014
				IL	222473	A	30 June 2016
				JP	2013527874	A	04 July 2013
				US	2013059411	A1	07 March 2013
				WO	2011138630	A1	10 November 2011
WO	2008080913	A1	10 July 2008	AU	2007341263	A1	10 July 2008
				CA	2674174	A1	10 July 2008
				EP	2102298	A1	23 September 2009
				ES	2643942	T3	27 November 2017
				IL	199131	A	29 January 2015
				KR	20090101213	A	24 September 2009
				PL	2102298	T3	31 January 2018
				US	2010084092	A1	08 April 2010
				WO	2008080913	A1	10 July 2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2022/087431

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09J4/06 C08F2/48 C08F287/00 H01L31/048 ADD.		
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) C08F C09J H01L		
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
A	JP 2011 026551 A (KANEKA CORP) 10 février 2011 (2011-02-10) revendication 1 exemple 3 alinéas [0036], [0067], [0075] - [0090] -----	1-12
Y	EP 2 566 902 B1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 11 juin 2014 (2014-06-11)	1-10, 15
A	revendications 1, 2, 6, 8 tableau 1 -----	11-14
Y	WO 2008/080913 A1 (JACRET [FR]; CURET ARNAUD [FR]; DAVID REGIS [FR]) 10 juillet 2008 (2008-07-10)	1-10, 15
A	page 9, lignes 6-14 exemples 1-6 -----	11-14
☐ 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		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
5 avril 2023		17/04/2023
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 Fernandez Recio, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2022/087431

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2011026551 A	10-02-2011	AUCUN	
EP 2566902 B1	11-06-2014	CN 102869692 A	09-01-2013
		EP 2566902 A1	13-03-2013
		ES 2494615 T3	15-09-2014
		IL 222473 A	30-06-2016
		JP 2013527874 A	04-07-2013
		US 2013059411 A1	07-03-2013
		WO 2011138630 A1	10-11-2011
WO 2008080913 A1	10-07-2008	AU 2007341263 A1	10-07-2008
		CA 2674174 A1	10-07-2008
		EP 2102298 A1	23-09-2009
		ES 2643942 T3	27-11-2017
		IL 199131 A	29-01-2015
		KR 20090101213 A	24-09-2009
		PL 2102298 T3	31-01-2018
		US 2010084092 A1	08-04-2010
		WO 2008080913 A1	10-07-2008