

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 055 629

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

16 58362

⑤① Int Cl⁸ : C 08 K 5/14 (2017.01), C 08 L 29/04, 23/04, H 01 L 31/048

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 08.09.16.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.03.18 Bulletin 18/10.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme
— FR.

⑦② Inventeur(s) : LU CHAO.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑤④ COMPOSITION DURCISSABLE COMPRENANT UN POLYMERE D'ETHYLENE, UN
MONOPEROXYCARBONATE ET UN HYDROPEROXYDE DE T-ALKYLE.

⑤⑦ La présente invention concerne une composition dur-
cissable comprenant (a) au moins un polymère d'éthylène,
(b) moins de 2 parties en poids d'au moins un monoperoxy-
carbonate pour 100 parties en poids de constituant (a), (c)
de 0,4 à moins de 4 parties en poids d'au moins un hydro-
peroxyde de t-alkyle pour 100 parties en poids de consti-
tuant (b). Elle concerne en outre un procédé de prévention
du grillage d'une composition durcissable comprenant un
polymère d'éthylène, par ajout d'une quantité spécifique
d'hydroperoxyde de t-alkyle à celui-ci et un procédé de fa-
brication d'un matériau protégé contre le grillage.

FR 3 055 629 - A1



COMPOSITION DURCISSABLE COMPRENANT UN POLYMÈRE D'ÉTHYLÈNE, UN MONOPEROXYCARBONATE ET UN HYDROPEROXYDE DE t-ALKYLE

- 5 La présente invention concerne une composition durcissable comprenant un polymère d'éthylène, tel qu'un copolymère d'éthylène / acétate de vinyle. Elle concerne en outre un procédé de prévention du grillage d'une composition durcissable comprenant un tel polymère d'éthylène.
- 10 L'éthylène / acétate de vinyle (EVA) est un copolymère largement utilisé, entre autres, dans des panneaux solaires, en tant que matériau d'encapsulation pour protéger des cellules solaires (et particulièrement les semi-conducteurs contenus dans ceux-ci) contre les éléments environnementaux externes, en particulier l'humidité et le rayonnement UV, et pour produire une isolation électrique. L'EVA présente
- 15 effectivement de bonnes transparence et adhérence aux substrats du module photovoltaïque (PV), conjointement avec une résistivité élevée et un bon effet de barrière contre l'humidité. Ces propriétés peuvent, en variante, être utilisées dans la fabrication de verre feuilleté.
- 20 Il est dans la pratique courante de réticuler ces copolymères d'EVA afin d'améliorer leur stabilité thermique, en particulier leur résistance au fluage, leur adhérence aux substrats et leur résistance à la dégradation par les intempéries. À cet effet, différents agents de réticulation ont été utilisés à ce jour dans la formulation d'EVA, qui sont typiquement des peroxydes tels que le peroxyde de dicumyle (DCP), des peroxyesters,
- 25 des peroxycétales, des peroxycarbonates et des mélanges de ceux-ci. Un exemple de monoperoxycarbonate utilisé à cet effet est le monoperoxycarbonate de OO-t-butyl-O-2-éthylhexyle (TBEC). Il a été démontré que ce peroxyde requiert une température de fonctionnement plus basse que DCP, sans conduire à un produit résultant avec une coloration de jaunissement. Par conséquent, il est utilisé dans la fabrication de modules
- 30 photovoltaïques (voir, par exemple, K. Thaworn et al., *Open Journal of Polymer Chemistry*, 2012, 2, 77-85). Le demandeur a démontré en outre que l'ajout de monoperoxycarbonate de OO-t-amyl-O-2-éthylhexyle (TAEC) à TBEC diminue le temps de réaction et améliore la densité de réticulation d'EVA, ce qui conduit à une

résistance à la traction augmentée et un module d'élasticité élevé des produits constitués de l'EVA réticulé (WO 2010/007315).

5 Au cours du processus de stratification du module PV, la composition d'EVA est, dans un premier temps, déposée sur la feuille avant, puis recouverte par les cellules solaires et à nouveau déposée sur celles-ci, avant d'appliquer la feuille de support, de manière à obtenir un module PV qui est ensuite chauffé à une certaine température élevée pendant un certain temps et pressé en place, de sorte que la composition d'EVA soit durcie.

10

Il a été observé que la composition d'EVA est susceptible de subir une réticulation prématurée dans le fut ou la tête de filière de l'extrudeuse dans laquelle elle est traitée, avant la formation du stratifié ci-dessus. Ce phénomène, qui est appelé « grillage », conduit à des irrégularités dans la feuille d'EVA formée ainsi, qui altère à son tour l'aspect et les propriétés du module PV. Dans certains cas, la pression peut également s'accumuler dans l'extrudeuse, ce qui nécessite l'interruption du processus d'extrusion. Cela a été observé, en particulier, dans le cas d'EVA ayant un indice de fluage relativement faible et/ou une distribution de poids moléculaire relativement étroite (*source : US-4 015 058*). Cependant, d'autre part, afin d'obtenir des vitesses de traitement commercialement praticables, il est nécessaire qu'une fois que les feuilles d'EVA ont été formées et ensuite chauffées au-dessus de la température de décomposition thermique des peroxydes, la réticulation soit conduite aussi rapidement que possible afin d'augmenter l'économie du procédé et également de réduire au minimum les réactions secondaires éventuelles.

25

Différentes solutions ont été proposées à ce jour pour prévenir le grillage de compositions d'EVA. Par exemple, il a été suggéré l'ajout d'inhibiteurs de polymérisation à la composition d'EVA. Cependant, un jaunissement indésirable a été observé. En variante, il a été proposé dans US-4 015 058 d'ajouter au moins 1 % en poids d'hydroperoxyde de cumène et/ou d'hydroperoxyde de tert-butyle à du peroxyde de dicumyle (DCP). Cependant, le taux de réticulation obtenu avec ce système n'est pas suffisamment élevé pour des applications industrielles, en particulier dans la

30

fabrication de modules PV, en raison de la présence de DCP. En raison de la structure aromatique de DCP, les problèmes de jaunissement persistent encore.

Une autre solution a été proposée dans JP2011-140588, qui est dite appropriée pour la
5 fabrication de modules PV. Elle consiste à ajouter de 4 à 50 parties en poids d'un hydroperoxyde, tel que l'hydroperoxyde de t-butyle, à 100 parties en poids d'un peroxyde organique choisi parmi un monoperoxycarbonate, un peroxyde de dialkyle, un peroxyacétal et un peroxyester. Bien que cette solution permette de surmonter les inconvénients associés à l'utilisation de DCP, il a été décrit dans JP2011-140588 que
10 les quantités ci-dessus d'hydroperoxyde affectent négativement la densité de réticulation de l'EVA. Dans ce contexte, il a été suggéré dans ce document l'augmentation de la quantité totale de monoperoxycarbonate et d'hydroperoxyde tout en maintenant le rapport de l'hydroperoxyde au monoperoxycarbonate constant, c'est-à-dire environ 20 % (voir tableau 1).

15

De manière inattendue, l'inventeur a découvert que la densité de réticulation de l'EVA peut être améliorée par un rapport en poids spécifique de l'hydroperoxyde au monoperoxycarbonate, à savoir de 0,4 à moins de 4 %. De plus, il a observé une augmentation marquée de l'effet de prévention du grillage de l'hydroperoxyde à ces
20 rapports en poids faibles, contrairement à ce qui était attendu dans JP2011-140588, sans altérer la cinétique de la réaction de réticulation, même avec une faible quantité de l'agent de réticulation. De plus, il a été observé que l'homogénéité du film est satisfaisante avec pratiquement aucune bulle. À cet égard, il doit être noté que les bulles formées par l'évaporation d'eau piégée dans le film à des températures
25 d'extrusion au-dessus de 100 °C sont responsables de défauts de surface qui affectent négativement la résistivité du film. Cela est particulièrement dommageable dans le cas où le film doit être utilisé en tant que matériau d'encapsulation dans des modules PV.

Les compositions comprenant un polymère d'éthylène tel que l'EVA et les peroxydes
30 ci-dessus peuvent ainsi être traitées dans des dispositifs d'extrusion à un débit rapide sans subir un grillage.

Il doit être noté que les monoperoxycarbonates sont également utiles pour réticuler d'autres polymères d'éthylène tels que des élastomères de polydiène, incluant des élastomères éthylène-propylène-diène (EPDM) et également le polyéthylène, incluant un polyéthylène à masse volumique faible et à masse volumique élevée, qui sont
5 utilisés, entre autres, dans la fabrication d'isolation de fil et de câble, de tuyaux et de tuyaux flexibles (y compris des tuyaux pour radiateurs d'automobile, l'eau potable et le chauffage au sol, par exemple), des revêtements de rouleau, des moulages rotatifs et des articles alvéolaires. La composition de cette invention est donc également utile dans ces applications, par exemple, pour prévenir le grillage lors de l'extrusion de la
10 composition sous la forme d'une gaine d'isolation sur un conducteur électrique.

Plus spécifiquement, cette invention concerne une composition durcissable comprenant :

- (a) au moins un polymère d'éthylène,
- 15 (b) moins de 2 parties en poids d'au moins un monoperoxycarbonate pour 100 parties en poids de constituant (a),
- (c) de 0,4 à moins de 4 parties en poids d'au moins un hydroperoxyde de t-alkyle pour 100 parties en poids de constituant (b).

- 20 Le polymère d'éthylène utilisé en tant que constituant (a) dans cette invention peut être un homopolymère d'éthylène ou de préférence un copolymère d'éthylène. Des exemples de copolymères d'éthylène sont ceux fabriqués à partir de monomères d'éthylène et au moins un autre monomère choisi parmi des hydrocarbures ayant au moins une insaturation tels que le méthylène, le propylène, le butène, le pentène,
25 l'hexène, l'heptène, l'octène, le butadiène, l'isoprène et le styrène ; des monomères d'acryle tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate d'alkyle et l'acrylate d'alkyle, dans lequel le groupe alkyle peut être choisi parmi le méthyle, l'éthyle, le propyle ou le butyle, par exemple ; et des monomères de vinyle tels que l'acétate de vinyle. Généralement, ces copolymères comprennent au moins
30 30 pourcent en poids d'éthylène et au plus 70 pourcent en poids du ou des autre(s) monomère(s).

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère d'éthylène est un copolymère d'éthylène / acétate de vinyle (EVA). Le copolymère d'EVA peut comprendre de 15 à 60 % en poids, et de préférence de 25 à 45 % en poids, de monomère d'acétate de vinyle (VA). Des exemples de tels copolymères d'EVA sont commercialisés sous le
5 nom commercial « Evatane® 18-150 » et « Evatane® 40-55 » par ARKEMA.

D'autres polymères d'éthylène qui peuvent être utilisés dans l'invention ont été décrits, par exemple, dans EP 2 242 647. Ils comprennent une polyoléfine fonctionnalisée, telle qu'un homopolymère d'éthylène ou un copolymère d'éthylène avec un
10 (méth)acrylate d'alkyle ou l'acétate de vinyle, qui peut être fonctionnalisée par greffage par copolymérisation avec l'anhydride maléique ou le méthacrylate de glycidyle. Cette polyoléfine fonctionnalisée peut facultativement être mélangée avec un copolymère d'éthylène / ester vinylique d'acide carboxylique tel que l'EVA.

15 Le polymère d'éthylène est mélangé avec au moins un monoperoxycarbonate. Ce composé peroxyde peut être un monoperoxycarbonate de OO-t-alkyl-O-alkyle, de préférence choisi dans le groupe constitué de : monoperoxycarbonate de OO-t-butyl-O-2-éthylhexyle (TBEC), monoperoxycarbonate de OO-t-butyl-O-2-isopropyle (TBIC), monoperoxycarbonate de OO-t-amyl-O-2-éthylhexyle (TAEC),
20 monoperoxycarbonate de OO-t-amyl-O-2-isopropyle (TAIC) et des mélanges de ceux-ci. Ces monoperoxycarbonates sont disponibles sous le nom commercial Luperox® ou Lupersol® fourni par ARKEMA.

Des monoperoxycarbonates préférés sont TAEC et TBEC et un mélange de ceux-ci.
25 Selon un mode de réalisation de l'invention, un mélange de TBEC et TAEC est utilisé en tant que constituant (b).

De préférence, lorsqu'un mélange de monoperoxycarbonate de O,O-tert-butyl-O-(2-éthylhexyle) (TBEC) et de monoperoxycarbonate de O,O-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle) (TAEC) est utilisé, le rapport en masse du monoperoxycarbonate de O,O-tert-butyl-O-(2-éthylhexyle) (TBEC) au monoperoxycarbonate de O,O-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle) (TAEC) est dans la plage de 0,1:99,9 à 60:40, plus préférentiellement de
30

1:99 à 50:50, plus préférablement de 10:90 à 30:70 et encore plus préférablement de 15:85 à 25:75 et encore plus préférablement est d'environ 20:80 respectivement.

En variante, ledit rapport est d'environ 50:50.

5

De préférence, la quantité de constituant (b) dans la composition de l'invention peut être dans la plage de 0,1 à moins de 2 parties en poids, de préférence de 0,2 à 1,5, plus préférablement de 0,3 à 1, plus préférablement de 0,4 à 1, plus préférablement de 0,4 à 0,7 et encore plus préférablement environ 0,5 parties en poids, pour 100 parties en poids de constituant (a).

10

Le troisième composant de la composition selon cette invention est un hydroperoxyde de t-alkyle, qui peut être choisi dans le groupe constitué de : hydroperoxyde de t-butyle (TBHP), hydroperoxyde de t-amyle (TAHP), hydroperoxyde de t-hexyle (THHP), hydroperoxyde de 1,1,3,3-tetraméthylbutyle (TOHP), hydroperoxyde de paramenthane (PMHP), 2,5-diméthyl-2,5-di-hydroperoxyde (2,5-2,5) et des mélanges de ceux-ci. De préférence, l'hydroperoxyde de t-alkyle est TAHP.

15

La quantité de constituant (c) dans la composition de cette invention est de préférence dans la plage de 0,4 à moins de 4 parties en poids, de préférence de 0,5 à 3,5, de préférence de 0,5 à 3, plus préférablement de 0,5 à 2 et encore plus préférablement d'approximativement 1 partie en poids d'au moins un hydroperoxyde de t-alkyle pour 100 parties en poids de constituant (b).

20

La composition de l'invention peut comprendre en outre un co-agent, qui n'est pas un peroxyde organique.

25

Avantageusement, ledit co-agent comporte au moins un groupe fonctionnel carbamate, maléimide, acrylate, méthacrylate ou allyle. Des carboxylates d'allyle peuvent être utilisés, qui peuvent être choisis dans le groupe constitué de types allyle, diallyle et triallyle.

30

- Ledit co-agent peut être choisi dans le groupe constitué de divinylbenzène, diisopropénylbenzène, alpha-méthylstyrène, dimère d'alpha-méthylstyrène, diméthacrylate d'éthylène glycol, diméthacrylate de phénylène, diméthacrylate de diéthylène glycol, diméthacrylate de triéthylène glycol, diméthacrylate de
- 5 tétraéthylène glycol, diméthacrylate de polyéthylène glycol 200, diméthacrylate de polyéthylène glycol 400, diméthacrylate de 1,3-butanediol, diméthacrylate de 1,4-butanediol, diméthacrylate de 1,6-hexanediol, diméthacrylate de 1,12-dodécanediol, 1,3-diméthacrylate de glycérol, diméthacrylate de diuréthane, triméthacrylate de triméthylolpropane, diacrylate de bisphénol A époxy, diacrylate de dipropylène glycol,
- 10 diacrylate de tripropylène glycol, diacrylate de polyéthylène glycol 600, diacrylate d'éthylène glycol, diacrylate de diéthylène glycol, diacrylate de triéthylène glycol, diacrylate de tétraéthylène glycol, diacrylate d'éthoxylate de néopentyl-glycol, diacrylate de butanediol, diacrylate d'hexanediol, diacrylate d'uréthane aliphatique, triacrylate de triméthylolpropane, triacrylate d'éthoxylate de triméthylolpropane,
- 15 triacrylate de propoxylate de triméthylolpropane, triacrylate de propoxylate de glycérol, triacrylate d'uréthane aliphatique, triacrylate de triméthylolpropane et pentaacrylate de dipentaérythritol, cyanurate de triallyle (TAC), isocyanurate de triallyle (TAIC), N,N'-m-phénylènedimaléimide, butadiène, chloroprène et isoprène.
- 20 Plus préférablement, le co-agent est choisi dans le groupe constitué de : cyanurate de triallyle, isocyanurate de triallyle, N,N'-m-phénylènedimaléimide, trimellitate de triallyle, triacrylate de triméthylolpropane et triméthacrylate de triméthylolpropane, de préférence est choisi dans le groupe constitué de : cyanurate de triallyle (TAC), isocyanurate de triallyle (TAIC), triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) et
- 25 triméthacrylate de triméthylolpropane (TMPTMA) et encore plus préférablement est le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA).

Ledit co-agent peut être présent de 0,05 % à 30 %, de préférence de 0,1 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30

Le principal objectif de l'utilisation d'un co-agent dans la composition de la présente invention est d'augmenter le taux de réticulation. Ce co-agent permet en outre de

réduire l'émission de gaz résiduel au cours de la décomposition de ces mêmes peroxydes, et finalement réduire le nombre de bulles dans le film d'encapsulation.

De préférence, le rapport en masse du peroxyde organique et du co-agent de
5 réticulation est dans la plage de 1:10 à 10:1, de manière préférée entre toutes de 1:3 à 3:1.

La composition de cette invention peut comprendre en outre des additifs tels que des agents de couplage, des stabilisants aux UV, des absorbeurs d'UV, des charges, des
10 plastifiants, des agents ignifuges, des antioxydants, des colorants et leurs mélanges. Des exemples d'agents de couplage sont des titanates de monoalkyle, des (vinyl)trichlorosilanes et des (vinyl)trialkoxysilanes. Ils peuvent représenter de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids de polymère d'éthylène. Les stabilisants aux UV peuvent être choisis parmi des stabilisants optiques à amine masquée (HALS), tandis
15 que les absorbeurs d'UV peuvent être choisis, par exemple, parmi des benzophénones, des triazines et des benzotriazoles. Ces composés peuvent représenter de 0,01 à 3 % en poids par rapport au poids de polymère d'éthylène. Des charges inorganiques telles que le dioxyde de silicium, l'alumine, le talc, le carbonate de calcium peuvent être ajoutées pour augmenter la résistance mécanique, bien que des argiles nanométriques
20 soient préférées en raison de la transparence qu'elles confèrent. Des exemples de plastifiants sont des huiles minérales paraffiniques ou aromatiques, des phtalates, des azélates, des adipates et similaire. Les antioxydants peuvent être des antioxydants phénoliques, de phosphate ou de soufre. En variante, des quinoléines telles que la 1,2-dihydro-2,2,4-triméthylquinoléine, peuvent être utilisées en tant qu'antioxydant.

25

Selon un mode de réalisation préféré, la composition de cette invention ne comprend aucun peroxyde aromatique tel que le peroxyde de dicumyle.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition de l'invention ne comprend
30 aucun autre peroxyde que l'au moins un monoperoxycarbonate (b) et l'au moins un hydroperoxyde de t-alkyle (c).

Selon un mode de réalisation préféré, la quantité totale de peroxyde dans la composition est inférieure à 2 parties en poids pour 100 parties en poids de constituant (a), plus préférablement inférieure à 1,5 parties en poids pour 100 parties en poids de constituant (a).

5

Plus préférablement, cette composition est constituée des constituants (a), (b) et (c) ci-dessus et facultativement au moins un des additifs suivants : un agent de couplage, un stabilisant aux UV, un absorbeur d'UV, une charge, un plastifiant, un agent ignifuge, un antioxydant, un colorant, un co-agent et des mélanges de ceux-ci.

10

Selon un autre aspect, la description concerne un procédé de préparation de la composition telle que définie ci-dessus, ledit procédé comprenant une étape de mélange des constituants ci-dessus (a), (b) et (c). Avantageusement, ladite étape est conduite dans des dispositifs conventionnels tels que des mélangeurs continus et des mélangeurs-extrudeuses, de préférence à une température au-dessous de la température de dégradation des peroxydes de l'invention.

Elle concerne en outre l'utilisation d'un hydroperoxyde de t-alkyle pour prévenir le grillage d'une composition durcissable comprenant (a) au moins un polymère d'éthylène, et (b) au moins un monoperoxycarbonate, l'hydroperoxyde de t-alkyle représentant de 0,4 à moins de 4 parties en poids pour 100 parties en poids de constituant (b), de préférence de 0,5 à 3,5, de préférence de 0,5 à 3, plus préférablement de 0,5 à 2 et encore plus préférablement approximativement 1 partie en poids de constituant (c) pour 100 parties en poids de constituant (b).

25

Cette invention concerne en outre un procédé de prévention du grillage d'une composition durcissable comprenant (a) au moins un polymère d'éthylène, et (b) au moins un monoperoxycarbonate, comprenant l'étape d'ajout d'au moins un hydroperoxyde de t-alkyle dans la composition, en une quantité de 0,4 à moins de 4 parties en poids pour 100 parties en poids de constituant (b), de préférence de 0,5 à 3,5, de préférence de 0,5 à 3, plus préférablement de 0,5 à 2 et encore plus préférablement approximativement 1 partie en poids d'au moins un hydroperoxyde de t-alkyle pour 100 parties en poids de constituant (b).

30

Dans un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau protégé contre le grillage comprenant un polymère d'éthylène, en particulier pour fabriquer un matériau protégé contre le grillage choisi dans le groupe constitué de : un matériau d'encapsulation ou un agent d'étanchéité, en particulier un matériau d'encapsulation ou un agent d'étanchéité de cellule solaire, une isolation de fil et de câble, des tuyaux et des tuyaux flexibles (y compris des tuyaux pour des radiateurs d'automobile, l'eau potable et un chauffage au sol, par exemple), des revêtements de rouleau, des moulages rotatifs et des articles alvéolaires, ledit procédé comprenant une étape a) de durcissement d'une composition telle que définie ci-dessus. De préférence, ledit produit est un matériau d'encapsulation ou un agent d'étanchéité de cellule solaire.

De préférence, ladite étape de durcissement a) consiste en une étape de stratification.

De préférence, l'étape a) est conduite à une température de 130 à 180 °C, plus préférentiellement de 140 à 165 °C.

De préférence, ladite étape a) dure de 8 à 30 minutes, plus préférentiellement de 12 à 25 minutes.

De préférence, ledit procédé comprend une étape précédente et/ou simultanée a') choisie dans le groupe constitué du moulage, de l'extrusion et de l'injection de la composition telle que définie ci-dessus. Lorsque le produit est un matériau d'encapsulation ou un agent d'étanchéité de cellule solaire, ladite étape est de préférence une étape d'extrusion.

L'étape a') peut être conduite de manière à obtenir une feuille ayant une épaisseur de 50 à 2000 µm, de préférence de 100 à 1000 µm, par exemple.

Ladite étape a') peut être conduite avec une extrudeuse à filière en T ou en variante une extrudeuse à deux vis couplée à un broyeur à deux rouleaux.

De préférence, l'étape a') est conduite à une température de 80 à 150 °C, plus préférentiellement de 90 à 120 °C.

De préférence, aucune réticulation n'est obtenue pendant l'étape a').

5

Dans un mode de réalisation particulier, les étapes a') et a) sont conduites en une seule étape.

Selon un autre mode de réalisation, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un module photovoltaïque, ledit procédé comprenant l'étape de pressage d'un stratifié comprenant successivement :

10

15

- une feuille avant (telle qu'une feuille de verre ou une feuille de PMMA),
- une feuille comprenant la composition de l'invention,
- au moins une cellule solaire (de préférence constituée de silicium cristallin ou de substances photovoltaïques organiques),
- une autre feuille comprenant la composition de l'invention, et
- une feuille de support (telle qu'un film de PVDF/PET multicouche ou une feuille de verre ou une feuille de PMMA).

Ce stratifié peut ensuite être pressé par des techniques conventionnelles, sous chauffage et/ou sous vide, par exemple à une température de 130 à 180 °C, plus préférentiellement de 140 à 165 °C sous vide, pendant un temps de durcissement qui peut être dans la plage de 8 à 30 minutes, par exemple de 8 à 25 minutes. La composition de l'invention peut être réticulée pendant cette étape de pressage ou par la suite. De préférence, le procédé comprend une étape simultanée unique de pressage et de durcissement.

25

Dans un autre aspect, la présente invention concerne un matériau protégé contre le grillage comprenant un polymère d'éthylène pouvant être obtenu par le procédé tel que défini ci-dessus.

30

De préférence, ledit matériau protégé contre le grillage comprenant un polymère d'éthylène est choisi dans le groupe constitué de : un matériau d'encapsulation ou un

agent d'étanchéité, en particulier un matériau d'encapsulation ou un agent d'étanchéité de cellule solaire, une isolation de fil et de câble, des tuyaux et des tuyaux flexibles (y compris des tuyaux pour des radiateurs d'automobile, l'eau potable et un chauffage au sol, par exemple), des revêtements de rouleau, des moulages rotatifs et des articles alvéolaires.

Plus préférablement, ledit matériau protégé contre le grillage comprenant un polymère d'éthylène est un film, de préférence un film d'EVA, et est plus préférablement un matériau d'encapsulation ou un agent d'étanchéité, et encore plus préférablement est un matériau d'encapsulation ou un agent d'étanchéité de cellule solaire.

Le matériau protégé contre le grillage comprenant un polymère d'éthylène de l'invention présente une densité de réticulation améliorée du polymère d'éthylène ainsi qu'une diminution marquée, voire l'absence, de problèmes de grillage. Cela permet donc l'obtention de films sans défaut de surface et qui ont une bonne résistivité.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un module photovoltaïque comprenant le matériau protégé contre le grillage, de préférence le matériau d'encapsulation de cellule solaire, tel que défini ci-dessus.

Cette invention apparaîtra plus clairement à la lecture des exemples suivants qui sont présentés à titre d'illustration uniquement et ne sont pas destinés à limiter la portée de l'invention, qui est définie par les revendications annexées.

EXEMPLES

5 Exemple 1 : effet de protection contre le grillage

Les compositions selon cette invention sont préparées par mélange d'un copolymère d'éthylène / acétate de vinyle (EVA) (Cosmothene® EVA KA-40 contenant 28 % VA, fourni par SUMITOMO) avec du monoperoxycarbonate de OO-t-amyl-O-2-
10 éthylhexyle (Luperox® TAEC commercialisé par Arkema) et de l'hydroperoxyde de t-amyle (Luperox® TAHP commercialisé par Arkema) dans un mélangeur interne Haake à 35 °C pendant 12 minutes, en utilisant une vitesse d'agitation de 50 trs/min. Le mélange polymère est ensuite passé à travers un broyeur ouvert réglé à 60 °C pour produire des feuilles d'environ 2 mm d'épaisseur.

15

Des échantillons d'environ 2 à 3 g des compositions ci-dessus sont déposés dans une plaque sur un rhéomètre à filière mobile (MDR) fourni par GOTECH, qui est capable de mesurer les propriétés de durcissement des échantillons et comprend un logiciel pour analyser les résultats. Chacun des échantillons est placé dans une cavité contrôlée
20 en température entre deux filières, dont la plus basse oscille de manière à appliquer une contrainte ou déformation cyclique à l'échantillon tandis que la filière supérieure est raccordée à un capteur de couple pour mesurer la réponse de couple de l'échantillon à la déformation. La rigidité est enregistrée en continu en fonction du temps. La rigidité de l'échantillon augmente au fur et à mesure que la vulcanisation se produit.

25

Cet appareil est capable de fournir, entre autres, des valeurs calculées de ML (couple minimal), MH (couple maximal), tc10 (temps avant 10 % d'état de durcissement) et tc90 (temps avant 90 % d'état de durcissement) tels que définis par les normes internationales (ASTM D5289 et ISO 6502).

30

Le MDR est actionné à 115 °C et 145 °C avec une amplitude d'oscillation (degré de déformation) de 0,5° appliquée à l'échantillon pendant 30 min. Le temps de grillage

est défini comme étant le temps nécessaire pour atteindre 10 % du durcissement total, c'est-à-dire tc10.

Cet essai est conduit sur les échantillons suivants, dans lesquels les quantités de monoperoxycarbonate sont indiquées en parties par cent parties de résine EVA (phr) et les quantités de TAHP en parties en poids pour 100 parties en poids de monoperoxycarbonate :

TAEC	TAHP /TAEC (m/m)	MH (dN,m) à 115 °C	MH-ML (dN,m) à 145 °C	tc10 (m:s) à 145 °C	tc90 (m:s) à 145 °C
0,5 phr	0,02 %	1,27	1,8	1:03	8:52
0,5 phr	0,4 %	1,17	1,82	1:05	8:58
0,5 phr	0,98 %	1,15	1,86	1:07	9:21
0,5 phr	1,38 %	1,06	1,82	1:09	9:27
0,5 phr	2 %	0,63	1,8	1:17	9:31
0,5 phr	4 %	0,35	1,74	1:43	9:43
0,5 phr	5 %	0,32	1,60	2:31	10:58
0,7 phr	0,02 %	1,45	2,02	0:56	9:50
0,7 phr	0,2 %	1,41	1,99	1:00	10:00
0,7 phr	0,98 %	1,31	1,96	1:05	10:10
0,7 phr	2 %	1	1,96	1:12	10:18
0,7 phr	4 %	0,37	1,91	1:40	10:42
1 phr	0,02 %	1,68	2,22	0:55	10:48
1 phr	0,2 %	1,63	2,24	0:56	10:56
1 phr	0,98 %	1,53	2,19	1:00	10:48
1 phr	2 %	1,24	2,21	1:09	11:24
1 phr	4 %	0,43	2,13	1:33	11:45
1 phr	5 %	0,42	1,85	1:45	13:30

Tableau 1

10

À partir de ce tableau, il peut être observé que TAHP agit en tant qu'agent de protection contre le grillage étant donné que le temps de grillage (tc10) augmente avec la quantité de TAHP. Lorsque la quantité de TAHP est inférieure à 0,4 % en poids par rapport à TAEC, la réticulation commence même à 115 °C (voir les valeurs MH), ce qui n'est

pas souhaité. Cependant, on observe une forte augmentation du temps de réticulation (tc90), et, par conséquent, une vitesse de réticulation plus faible, lorsque la quantité de TAHP atteint 4 % en poids par rapport à TAEC et également une densité de réticulation (MH) plus faible. À des valeurs de TAHP inférieures à 4 % en poids par rapport à TAEC, le grillage est efficacement prévenu tout en maintenant un taux de réticulation élevé (tc90) et une bonne densité de réticulation (MH-ML).

Exemple 2 :

L'essai est conduit dans les mêmes conditions que pour l'exemple 1, à l'exception du fait qu'un mélange de 20 % de monoperoxycarbonate de O,O-tert-butyl-O-(2-éthylhexyle) (TBEC) et 80 % de monoperoxycarbonate de O,O-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle) (TAEC) est utilisé à la place de TAEC seul. Les résultats sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous :

TAEC + TBEC	TAHP /(TAEC + TBEC) (m/m)	MH (dN-m) à 115 °C	MH-ML (dN-m) à 145 °C	tc10 (m:s) à 145 °C	tc90 (m:s) à 145 °C
0,5 phr	0,2 %	1,35	1,87	0:58	9:57
0,5 phr	0,6 %	1,15	1,88	1:08	10:06
0,5 phr	1 %	0,96	1,89	1:14	10:19
0,5 phr	2 %	0,56	1,88	1:22	10:18
0,5 phr	4 %	0,36	1,84	1:48	11:06
0,7 phr	0 %	1,65	2,1	0:58	10:31
0,7 phr	0,2 %	1,6	2,03	1:04	10:42
0,7 phr	0,6 %	1,38	1,99	1:07	10:55
0,7 phr	1 %	1,07	1,98	1:12	11:12
0,7 phr	2 %	0,65	1,97	1:21	11:26
0,7 phr	4 %	0,41	1,95	1:44	12:14
1 phr	0 %	1,6	2,28	0:55	11:36
1 phr	0,2 %	1,58	2,26	0:58	11:45
1 phr	0,6 %	1,37	2,25	1:01	11:57
1 phr	1 %	1,24	2,24	1:05	12:12
1 phr	2 %	0,81	2,22	1:16	12:25
1 phr	4 %	0,38	2,19	1:41	13:10

Tableau 2

Comme pour l'exemple précédent, on observe une forte augmentation du temps de réticulation (tc90), lorsque ce dernier atteint 4 % en poids par rapport à TAEC+TBEC.

5

Exemple 3:

L'essai est conduit dans les mêmes conditions que pour l'exemple 1, à l'exception du fait qu'un mélange de 50 % de monoperoxyarbonate de O,O-tert-butyl-O-(2-éthylhexyle) (TBEC) et 50 % de monoperoxyarbonate de O,O-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle) (TAEC) est utilisé à la place de TAEC seul. Les résultats sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous :

10

TAEC + TBEC	TAHP / (TAEC + TBEC) (m/m)	MH (dN,m) à 115 °C	MH-ML (dN,m) à 145 °C	tc10 (m:s) à 145 °C	tc90 (m:s) à 145 °C
0,5 phr	0 %	1,30	1,83	0:58	9:16
0,5 phr	1 %	1,02	1,87	1:10	9:36
0,5 phr	4 %	0,36	1,81	1:40	10:21
0,7 phr	0 %	1,45	1,99	0:58	9:55
0,7 phr	0,6 %	1,29	1,97	1:03	10:03
0,7 phr	1 %	1,19	1,92	1:15	10:17
0,7 phr	4 %	0,36	1,88	1:42	10:47
1 phr	0 %	1,65	2,28	0:58	11:12
1 phr	0,6 %	1,49	2,23	1:02	11:18
1 phr	1 %	1,4	2,22	1:08	11:21
1 phr	4 %	0,41	2,13	1:33	11:56

Tableau 3

15 Comme pour les exemples précédents, on observe une forte augmentation du temps de réticulation (tc90), lorsque ce dernier atteint 4 % en poids par rapport à TAEC+TBEC.

Exemple 4 :

L'essai est conduit dans les mêmes conditions que pour l'exemple 1, à l'exception du fait que Lup@TBHP (hydroperoxyde de tert-butyle) est utilisé à la place de TAHP. Les résultats sont présentés dans le tableau 4 ci-dessous :

TAEC	TBHP /TAEC (m/m)	MH (dN,m) à 115 °C	MH-ML (dN,m) à 145 °C	tc10 (m:s) à 145 °C	tc90 (m:s) à 145 °C
0,5 phr	0,02 %	1,25	1,79	1:02	8:50
0,5 phr	0,4 %	1,18	1,83	1:06	8:55
0,5 phr	1 %	1,17	1,86	1:07	9:21
0,5 phr	2 %	0,62	1,81	1:19	9:35
0,5 phr	4 %	0,37	1,75	1:45	9:59
0,5 phr	5 %	0,31	1,59	2:35	10:59
0,7 phr	0,02 %	1,44	2,01	0:57	9:52
0,7 phr	0,2 %	1,40	1,97	1:02	10:05
0,7 phr	1 %	1,30	1,96	1:06	10:10
0,7 phr	2 %	1,02	1,95	1:15	10:20
0,7 phr	4 %	0,36	1,93	1:45	10:45
1 phr	0,02 %	1,65	2,21	0:55	10:45
1 phr	0,2 %	1,62	2,25	0:57	10:58
1 phr	1 %	1,53	2,18	1:02	10:46
1 phr	2 %	1,25	2,20	1:08	11:25
1 phr	4 %	0,42	2,14	1:32	11:42
1 phr	5 %	0,40	1,82	1:43	13:28

5

Tableau 4

Comme pour les exemples précédents, on observe une forte augmentation du temps de réticulation (tc90), lorsque la quantité de TBHP atteint 4 % en poids par rapport à TAEC pur.

10 Exemple 5 :

L'essai est conduit dans les mêmes conditions que pour l'exemple 4, à l'exception du fait qu'un mélange de 20 % de monoperoxycarbonate de O,O-tert-butyl-O-(2-éthylhexyle) (TBEC) et 80 % de monoperoxycarbonate de O,O-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle) (TAEC) est utilisé à la place de TAEC seul. Les résultats sont présentés

15 dans le tableau 5 ci-dessous :

TAEC + TBEC	TBHP /(TAEC + TBEC) (m/m)	MH (dN-m) à 115 °C	MH-ML (dN-m) à 145 °C	tc10 (m:s) à 145 °C	tc90 (m:s) à 145 °C
0,5 phr	0,2 %	1,32	1,89	0:57	9:56
0,5 phr	0,6 %	1,16	1,88	1:05	10:05
0,5 phr	1 %	0,95	1,88	1:12	10:12
0,5 phr	2 %	0,55	1,88	1:23	10:15
0,5 phr	4 %	0,37	1,85	1:47	11:08
0,7 phr	0 %	1,62	2,1	0:58	10:31
0,7 phr	0,2 %	1,61	2,01	1:02	10:40
0,7 phr	0,6 %	1,42	1,99	1:09	10:54
0,7 phr	1 %	1,12	1,98	1:15	11:13
0,7 phr	2 %	0,7	1,98	1:20	11:25
0,7 phr	4 %	0,45	1,94	1:41	12:12
1 phr	0 %	1,61	2,27	0:54	11:36
1 phr	0,2 %	1,59	2,25	0:59	11:47
1 phr	0,6 %	1,38	2,26	1:02	11:55
1 phr	1 %	1,26	2,23	1:04	12:13
1 phr	2 %	0,85	2,23	1:15	12:24
1 phr	4 %	0,40	2,20	1:42	13:15

Tableau 5

Comme pour les exemples précédents, on observe une forte augmentation du temps de
5 réticulation (tc90), lorsque la quantité de TBHP atteint 4 % en poids par rapport à
TAEC+TBEC.

Exemple 6:

L'essai est conduit dans les mêmes conditions que pour l'exemple 4, à l'exception du
10 fait qu'un mélange de 50 % de monoperoxy carbonate de O,O-tert-butyl-O-(2-
éthylhexyle) (TBEC) et 50 % de monoperoxy carbonate de O,O-tert-amyl-O-(2-
éthylhexyle) (TAEC) est utilisé à la place de TAEC seul. Les résultats sont présentés
dans le tableau 6 ci-dessous :

TAEC + TBEC	TBHP / (TAEC + TBEC) (m/m)	MH (dN,m) à 115 °C	MH-ML (dN,m) à 145 °C	tc10 (m:s) à 145 °C	tc90 (m:s) à 145 °C
0,5 phr	0 %	1,25	1,85	0:55	9:15
0,5 phr	1 %	1,05	1,82	1:12	9:38
0,5 phr	4 %	0,35	1,78	1:41	10:22
0,7 phr	0 %	1,41	1,98	0:57	9:51
0,7 phr	0,6 %	1,32	1,96	1:05	10:00
0,7 phr	1 %	1,21	1,93	1:16	10:16
0,7 phr	4 %	0,39	1,87	1:45	10:52
1 phr	0 %	1,66	2,27	0:57	11:10
1 phr	0,6 %	1,48	2,24	1:02	11:18
1 phr	1 %	1,37	2,23	1:09	11:20
1 phr	4 %	0,42	2,10	1:35	11:59

Tableau 6

Comme pour les exemples précédents, on observe une forte augmentation du temps de réticulation (tc90), lorsque la quantité de TBHP atteint 4 % en poids par rapport à TAEC+TBEC.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition durcissable comprenant :
- (a) au moins un polymère d'éthylène,
- (b) moins de 2 parties en poids d'au moins un monoperoxycarbonate pour 100 parties en poids de constituant (a),
- (c) de 0,4 à moins de 4 parties en poids d'au moins un hydroperoxyde de t-alkyle pour
- 10 100 parties en poids de constituant (b).
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le copolymère d'éthylène est un copolymère d'éthylène / acétate de vinyle.
- 15 3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans laquelle le monoperoxycarbonate est un monoperoxycarbonate de OO-t-alkyl-O-alkyle.
4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle le monoperoxycarbonate de OO-t-alkyl-O-alkyle est choisi dans le groupe constitué de : monoperoxycarbonate de OO-t-butyl-O-2-éthylhexyle (TBEC), monoperoxycarbonate de OO-t-butyl-O-2-isopropyle (TBIC), monoperoxycarbonate de OO-t-amyl-O-2-éthylhexyle (TAEC), monoperoxycarbonate de OO-t-amyl-O-2-isopropyle (TAIC) et des mélanges de ceux-ci, de préférence est choisi dans le groupe constitué de : TAEC, TBEC et un mélange de ceux-ci.
- 20
- 25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le monoperoxycarbonate est de 0,1 à moins de 2 parties en poids, de préférence de 0,2 à 1,5, plus préférablement de 0,3 à 1, plus préférablement de 0,4 à 0,8, plus préférablement de 0,4 à 0,7 et encore plus préférablement d'environ 0,5 partie
- 30 en poids, pour 100 parties en poids de constituant (a).
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'hydroperoxyde de t-alkyle est choisi dans le groupe constitué de :

hydroperoxyde de t-butyle (TBHP), hydroperoxyde de t-amyle (TAHP), hydroperoxyde de t-hexyle (THHP), hydroperoxyde de 1,1,3,3-tetraméthylbutyle (TOHP), hydroperoxyde de paramenthane (PMHP), 2,5-diméthyl-2,5-dihydroperoxyde (2,5-2,5) et des mélanges de ceux-ci, de préférence ledit
5 hydroperoxyde de t-alkyle étant TAHP.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend de 0,5 à 3,5, de préférence de 0,5 à 3, plus préférablement de 0,5 à 2 et encore plus préférablement approximativement 1 partie en poids de constituant (c)
10 pour 100 parties en poids de constituant (b).

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend en outre un co-agent, de préférence choisi dans le groupe constitué de : cyanurate de triallyle, isocyanurate de triallyle, N,N'-m-phénylènedimaléimide,
15 trimellitate de triallyle, triacrylate de triméthylolpropane et triméthacrylate de triméthylolpropane, de préférence choisi dans le groupe constitué de : cyanurate de triallyle, isocyanurate de triallyle, triacrylate de triméthylolpropane et triméthacrylate de triméthylolpropane, et encore plus préférablement est le triacrylate de triméthylolpropane.

20

9. Utilisation d'un hydroperoxyde de t-alkyle pour prévenir le grillage d'une composition durcissable comprenant (a) au moins un polymère d'éthylène, et (b) au moins un monoperoxy carbonate, dans laquelle l'hydroperoxyde de t-alkyle représente de 0,4 à moins de 4 parties en poids pour 100 parties en poids de constituant (b), de
25 préférence de 0,5 à 3,5, de préférence de 0,5 à 3, plus préférablement de 0,5 à 2 et encore plus préférablement approximativement 1 partie en poids de constituant (c) pour 100 parties en poids de constituant (b).

10. Procédé de prévention du grillage d'une composition durcissable comprenant
30 (a) au moins un polymère d'éthylène, et (b) au moins un monoperoxy carbonate, comprenant l'étape d'ajout d'au moins un hydroperoxyde de t-alkyle dans la composition, en une quantité de 0,4 à moins de 4 parties en poids pour 100 parties en poids de constituant (b), de préférence de 0,5 à 3,5, de préférence de 0,5 à 3, plus

préférentiellement de 0,5 à 2 et encore plus préférentiellement approximativement 1 partie en poids de constituant (c) pour 100 parties en poids de constituant (b).

11. Procédé de fabrication d'un matériau protégé contre le grillage comprenant un polymère d'éthylène, en particulier pour fabriquer un matériau protégé contre le grillage choisi dans le groupe constitué de : un matériau d'encapsulation ou un agent d'étanchéité, en particulier un matériau d'encapsulation ou agent d'étanchéité de cellule solaire, une isolation de fil et de câble, des tuyaux et des tuyaux flexibles (y compris des tuyaux pour radiateurs d'automobile, l'eau potable et le chauffage au sol, par exemple), des revêtements de rouleau, des moulages rotatifs et des articles alvéolaires, ledit procédé comprenant une étape a) de durcissement d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
12. Procédé selon la revendication 11, qui comprend une étape précédente et/ou simultanée a') choisie dans le groupe constitué de : moulage, extrusion et injection de la composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 8.
13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'étape a') est conduite à une température de 80 à 150 °C, plus préférentiellement de 90 à 120 °C.
14. Matériau protégé contre le grillage comprenant un polymère d'éthylène pouvant être obtenu par le procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 10 à 13.
15. Module photovoltaïque comprenant le matériau protégé contre le grillage, de préférence le matériau d'encapsulation de cellule solaire, tel que défini dans la revendication 14.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 829186
FR 1658362

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	JP 2011 140588 A (NOF CORP) 21 juillet 2011 (2011-07-21) * alinéas [0018], [0020]; revendications; exemples 1,2,4-6,12-13 *	1-15	C08K5/14 C08L29/04 C08L23/04 H01L31/048
A,D	US 4 015 058 A (SCHOBBER DONALD LINCOLN) 29 mars 1977 (1977-03-29) * colonne 2, lignes 33-62 * * colonne 3, lignes 23-25; exemples 3,6,8 *	1-15	
A	WO 2016/012718 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 28 janvier 2016 (2016-01-28) * page 3, ligne 6 - page 4, ligne 26; revendications *	1-15	
A	US 2009/023867 A1 (NISHIJIMA KOICHI [JP] ET AL) 22 janvier 2009 (2009-01-22) * page 1, alinéas 9,10 * * page 2, alinéa 15; exemple 2 *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08K H01L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 mai 2017		Masson, Patrick	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1658362 FA 829186**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-05-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2011140588 A	21-07-2011	JP 5407877 B2 JP 2011140588 A	05-02-2014 21-07-2011
US 4015058 A	29-03-1977	AUCUN	
WO 2016012718 A1	28-01-2016	CN 106536602 A FR 3024151 A1 KR 20170035966 A WO 2016012718 A1	22-03-2017 29-01-2016 31-03-2017 28-01-2016
US 2009023867 A1	22-01-2009	EP 1857500 A1 JP 5219504 B2 KR 20070101875 A TW 1388596 B US 2009023867 A1 WO 2006085603 A1	21-11-2007 26-06-2013 17-10-2007 11-03-2013 22-01-2009 17-08-2006