

(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  
04 octobre 2018 (04.10.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2018/178559 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
*B32B 17/10* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2018/050739

(22) Date de dépôt international :  
27 mars 2018 (27.03.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1752606 29 mars 2017 (29.03.2017) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]  
; 18 Avenue d'Alsace, 92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : MARIANI, Silvia ; 14 rue Garibaldi, 93310  
Le Pre Saint-Gervais (FR). COMPOINT, François ; 88 rue  
Riquet, 75018 Paris (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE ; Dé-  
partement Propriété Industrielle, 39 Quai Lucien Lefranc,  
93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,  
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),  
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,  
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,  
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A COLOURED LAMINATED MIRROR

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN MIROIR FEUILLETÉ COLORE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a coloured laminated mirror comprising a first glass sheet and a second glass sheet which are connected to one another by a thermoplastic interlayer, each of said first and second glass sheets having an inner face that is in contact with the thermoplastic interlayer and an outer face. At least one of the glass sheets is coated with a reflective metal layer on the outer face thereof. The method comprises the steps of: depositing a polymer layer on the inner face of a first glass sheet using a wet process, said polymer layer comprising an organic colouring agent and polymer compounds; drying and optionally hardening the polymer layer; assembling the glass sheet that has been coated with the coloured polymer layer with a colourless transparent thermoplastic interlayer and with the second glass sheet, such that the coloured polymer layer is in direct contact with the interlayer and such that the interlayer is in contact with the inner face of the first and second sheets; degassing, during which the air trapped between the glass sheets and the thermoplastic interlayer is removed; and heat-treating the laminated mirror, under pressure and/or vacuum, at a temperature of between 60 and 200°C, during which the colouring agent in the polymer layer migrates towards the thermoplastic interlayer and the laminated mirror is assembled.

(57) Abrégé : L'invention porte sur un procédé de fabrication d'un miroir feuilleté coloré comprenant une première et une deuxième feuille de verre liées entre elles par un intercalaire thermoplastique, ladite première feuille et ladite deuxième feuille de verre possédant chacune une face interne en contact avec ledit intercalaire thermoplastique, et une face externe, au moins une desdites feuilles étant revêtue sur sa face externe d'une couche métallique réfléchissante, ledit procédé comprenant les étapes suivantes: -dépôt par voie liquide sur la face interne d'une première feuille de verre d'une couche polymérique comprenant un agent colorant organique et des composés polymériques, -séchage et éventuellement durcissement de la couche polymérique, -assemblage de la feuille de verre revêtue de la couche polymérique colorée avec un intercalaire thermoplastique transparent non coloré et avec la deuxième feuille de verre, de telle sorte que la couche polymérique colorée soit en contact direct avec ledit intercalaire et que ledit intercalaire soit en contact avec la face interne desdites première et deuxième feuilles, -dégazage pendant lequel l'air piégé entre les feuilles de verre et l'intercalaire thermoplastique est éliminé, et -traitement thermique sous pression et/ou sous vide du miroir feuilleté à une température comprise entre 60 et 200°C pendant lequel l'agent colorant présent dans la couche polymérique migre vers l'intercalaire thermoplastique et pendant lequel l'assemblage du miroir feuilleté est effectué.



WO 2018/178559 A1

## PROCEDE DE FABRICATION D'UN MIROIR FEUILLETE COLORE

La présente invention porte sur un procédé de fabrication d'un miroir feuilleté coloré, ainsi que sur le miroir susceptible d'être obtenu par ce  
5 procédé.

Les miroirs présentent une réflectivité lumineuse dans le visible très élevée et indépendante de la longueur d'onde. Les miroirs sont des réflecteurs quasi parfaits et présentent un tain très neutre et peu chaleureux. Les miroirs colorés, qui permettent de modifier la teinte de l'image réfléchie,  
10 sont souvent recherchés, par exemple pour des applications dans le domaine de la décoration et également pour un usage fonctionnel au regard d'un sujet à réfléchir. De façon générale, les vitrages feuilletés sont couramment utilisés dans le domaine de l'automobile, de l'aéronautique ou du bâtiment, puisqu'ils présentent l'avantage d'être des vitrages dits de « sécurité ». Ils  
15 sont constitués de deux feuilles de verre liées entre elles par une couche intercalaire thermoplastique. Une des feuilles de verre constitutives du vitrage peut être revêtue d'une couche réfléchissante, et ainsi l'ensemble du vitrage constitue un miroir feuilleté, également de sécurité. La couche réfléchissante est généralement métallique, comme en argent ou en  
20 aluminium. Le métal est déposé sur une des faces d'une feuille de verre par des procédés de dépôts connus, en phase vapeur ou par voie humide. Les techniques de dépôt de la couche réfléchissante sont bien connues de l'homme de l'art et ne sont pas décrites ici de façon détaillée. Lorsqu'on souhaite obtenir des verres feuilletés colorés, une des possibilités consiste à  
25 utiliser une couche intercalaire qui est elle-même colorée. La coloration est ainsi apportée lors du procédé de fabrication de l'intercalaire, comme ce qui est par exemple décrit dans la demande EP 1483319. Cette solution reste coûteuse et peu flexible pour l'utilisateur final. La coloration (niveau de teinte et choix de la couleur) est en effet imposée par le fabricant de la  
30 couche intercalaire.

On cherche donc à mettre un point un procédé de fabrication de miroirs feuilletés colorés qui soit simple, qui puisse être opéré sur des lignes de fabrication de miroirs feuilletés existantes, et qui permet de réduire les coûts de fabrication en utilisant des couches intercalaires thermoplastiques

transparentes non colorées. C'est dans ce cadre que s'inscrit la présente invention qui propose un procédé de fabrication permettant de garantir des coûts de fabrication bas mais également une grande variété de couleurs possibles et une très bonne homogénéité de la coloration sur la totalité de la  
5 superficie du miroir, même lorsque celui-ci est de grande taille.

Le procédé selon la présente invention est un procédé de fabrication d'un miroir feuilleté coloré comprenant au moins deux feuilles de verre dont au moins une des feuilles comprend une couche réfléchissante, les deux  
10 feuilles de verre étant liées entre elles par un intercalaire thermoplastique transparent, non coloré avant l'étape d'assemblage finale du miroir, et qui se colore pendant la fabrication du ce dernier.

Le procédé de fabrication d'un miroir feuilleté coloré comprenant une première et une deuxième feuille de verre liées entre elles par un intercalaire thermoplastique, ladite première feuille et ladite deuxième feuille de verre  
15 possédant chacune une face interne en contact avec ledit intercalaire thermoplastique, et une face externe, au moins une desdites feuilles étant revêtue sur sa face externe d'une couche métallique réfléchissante, comprend les étapes suivantes :

- dépôt par voie liquide sur la face interne d'une première feuille de verre  
20 d'une couche polymérique comprenant un agent colorant organique et des composés polymériques,

- séchage et éventuellement durcissement de la couche polymérique,

- assemblage de la feuille de verre revêtue de la couche polymérique colorée avec un intercalaire thermoplastique transparent non coloré, et avec  
25 la deuxième feuille de verre, de telle sorte que la couche polymérique colorée soit en contact direct avec ledit intercalaire et que ledit intercalaire soit en contact avec la face interne desdites première et deuxième feuilles,

- dégazage pendant lequel l'air piégé entre les feuilles de verre et l'intercalaire thermoplastique est éliminé, et

- traitement thermique sous pression et/ou sous vide du miroir feuilleté à  
30 une température comprise entre 60 et 200°C pendant lequel l'agent colorant présent dans la couche polymérique migre vers l'intercalaire thermoplastique et pendant lequel l'assemblage du miroir feuilleté est effectué.

La couche métallique réfléchissante peut être sur la première ou la deuxième feuille de verre. De façon préférée, la couche métallique réfléchissante est sur la deuxième feuille de verre.

De façon avantageuse, le procédé selon la présente invention permet  
5 d'utiliser un intercalaire thermoplastique non coloré initialement, et donc moins onéreux que les solutions mettant en œuvre l'utilisation d'intercalaire thermoplastique déjà coloré. La coloration est apportée par la présence de la couche polymérique, facile à appliquer par voie liquide et peu couteuse, sur au moins une des faces internes d'une des feuilles de verre constitutives du  
10 miroir feuilleté.

Au sens de la présente invention, on comprend par « face interne » d'une feuille de verre la face de la feuille qui se retrouve, après assemblage, en contact avec l'intercalaire thermoplastique. Les faces internes dans un vitrage feuilleté comprenant deux feuilles de verre sont souvent appelées  
15 face 2 et face 3, la face 2 appartenant à la première feuille et la face 3 à la seconde feuille de verre.

Dans le procédé selon la présente invention, les faces internes (ou encore face 2 ou 3) sont celles sur lesquelles est déposée la couche polymérique. Cette couche peut être déposée sur la face interne d'une des  
20 deux feuilles de verre constituant le miroir feuilleté ou éventuellement sur la face interne de chacune des feuilles de verre constituant le miroir feuilleté.

La couche métallique se situe sur une des faces externes, c'est-à-dire sur la face 1 de la première feuille de verre ou sur la face 4 de la deuxième feuille de verre. Dans le produit final, le rayonnement réfléchi par la couche  
25 métallique passe donc dans l'intercalaire coloré, de sorte que la teinte de l'image réfléchie est modifiée. Pour des raisons de simplicité de procédé, la couche métallique se situe de préférence sur la face externe de la deuxième feuille de verre.

La couche métallique réfléchissante est de préférence en argent. Le  
30 dépôt est de préférence réalisé par argenture. On entend par argenture le procédé classiquement utilisé pour la fabrication de miroirs, et comprenant le dépôt par voie liquide d'un sel d'argent et d'un agent réducteur. La couche métallique réfléchissante, notamment d'argent, possède de préférence une épaisseur physique allant de 50 à 200 nm. Pour réduire sa corrosion, la couche

métallique d'argent est avantageusement revêtue d'une couche de peinture opaque.

Lors du procédé de fabrication du miroir, et en particulier pendant l'assemblage des différentes parties constitutives, un phénomène de migration de l'agent colorant se produit de façon uniforme sur la totalité de l'épaisseur de l'intercalaire polymérique. L'homogénéité de la coloration est ainsi garantie, même sur des substrats de grande taille, à partir d'un procédé simple à mettre en œuvre ne demandant pas de modifier les étapes classiques des procédés de fabrication d'un vitrage feuilleté (assemblage des différentes parties, dégazage et traitement thermique en vue du collage final). De façon surprenante, ce procédé permet d'obtenir des miroirs feuilletés d'une coloration homogène, sans nécessiter une qualité dite « optique » de la couche polymérique teintée. La phase d'assemblage et de traitement thermique corrige les imperfections de coloration qui peuvent éventuellement exister dans la couche polymérique colorée.

La couche polymérique est une couche applicable par voie liquide. Le polymère peut être dissous dans un solvant pour rendre le dépôt par voie liquide possible. On peut citer par exemple une couche polymérique à base de polyvinyle butyrale, de polyéthylène, de l'éthylène-acétate de vinyle dissous dans un solvant. De préférence, dans l'objectif d'utiliser des formulations de polymères avec le moins de solvant possible pour des aspects EHS, la couche polymérique colorée est une couche obtenue à partir d'une composition comprenant des composés époxyde ou des composés (méth)acrylates. La couche polymérique est par exemple obtenue à partir d'une composition liquide comprenant des composés (méth)acrylates choisis parmi des monomères, des oligomères, ou des polymères comprenant au moins une fonction méthacrylate.

Par (méth)acrylate, on entend un acrylate ou un méthacrylate. On entend par « composés (méth)acrylate », les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique comportant au moins une fonction acroyle ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ ) ou méthacroyle ( $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ ). Ces esters peuvent être des monomères, des oligomères, des pré-polymères ou des polymères. Ces composés (méth)acrylate, lorsqu'ils sont soumis aux conditions de polymérisation, donnent un réseau polymère doté d'une structure solide.

La composition liquide comprend de préférence au moins un oligomère uréthane-acrylate aliphatique, au moins un monomère (méth)acrylate mono, bi ou tri-fonctionnel, au moins un initiateur de polymérisation et au moins un agent colorant. De façon préférée, le monomère (méth)acrylate est mono- ou bi-fonctionnel et donc il comporte au plus deux sites réactifs. La fonctionnalité relativement basse des monomères utilisés pour polymériser la couche polymérique facilite la migration de l'agent colorant au sein de la couche.

La composition liquide comprend avantageusement en pourcentage massique par rapport à la masse totale des composés (méth)acrylates, de 30 à 80% en masse d'au moins un oligomère uréthane-acrylique aliphatique et de 20 à 70% en masse d'au moins un monomère (méth)acrylate mono ou bi-fonctionnel. L'agent colorant représente de préférence entre 0,01 et 10% en masse par rapport à la masse totale des composés polymériques. L'agent colorant est un composé organique. Il est de préférence inséré dans la composition polymérique à l'état moléculaire, c'est-à-dire qu'il est dissout dans la composition et ne forme pas de particules solides. De façon très avantageuse, le colorant possède des propriétés acido-basiques permettant d'augmenter son affinité avec l'intercalaire thermoplastique. Ainsi à titre d'exemple, le colorant est un composé organique de type acide de Lewis, et l'intercalaire thermoplastique est une base, ce qui permet de favoriser la migration du colorant depuis la couche polymérique vers l'intercalaire thermoplastique. On peut par exemple citer comme colorant les dérivés de la famille des anthraquinones (Acid Blue 25, Alizarin, Anthrapurpurin, Carminic acid, 1,4-Diamino-2,3-dihydroanthraquinone, 7,14-Dibenzpyrenequinone, Dibromoanthanthrone, 1,3-Dihydroxyanthraquinone, 1,4-Dihydroxyanthraquinone, Disperse Red 9, Disperse Red 11, Indanthrone blue, Morindone, Oil Blue 35, Oil Blue A, Parietin, Quinizarine Green SS, Remazol Brilliant Blue R, Solvent Violet 13, 1,2,4-Trihydroxyanthraquinone, Vat Orange 1, Vat Yellow 1) ou les produits des gammes Neozapon®, Irgasperse®, Basantol®, Orasol®, commercialisés par la société BASF.

Des particules métalliques peuvent également être dispersées dans la composition liquide permettant d'obtenir la couche polymérique.

La couche polymérique peut comprendre dans sa composition un agent promoteur d'adhésion, comme par exemple un silane ou tout autre composé promoteur d'adhésion à base d'un métal comme le titane, le zirconium, l'étain ou l'aluminium.

5 Le dépôt de la couche polymérique est de préférence effectué, sur une face d'au moins une des feuilles de verre, par application à température ambiante de ladite composition liquide, par enduction au rouleau, par aspersion, par trempage, par enduction au rideau ou par pulvérisation. De préférence, l'application de la composition liquide est effectuée par  
10 enduction au rouleau ou au rideau.

Après avoir été déposée sur la face interne d'au moins une feuille de verre, la couche polymérique est séchée et/ou durcie, de préférence à une température inférieure à 200°C. Si la couche polymérique déposée contient un solvant, ce dernier va être évaporé lors de l'étape de séchage. La couche  
15 polymérique peut également être durcie lors de cette étape qui entraîne une cuisson/réticulation par exemple par UV, ou par faisceau d'électrons.

L'épaisseur de la couche polymérique durcie est de préférence comprise entre 1 et 200 µm.

L'étape de dépôt de la couche polymérique peut être effectuée  
20 directement sur la ligne de fabrication de miroir feuilleté et constitue alors la première étape lors de la fabrication en usine. L'étape de dépôt peut également être effectuée sur une autre ligne de fabrication que celle du miroir feuilleté. Dans ce cas, la ou les feuilles de verre revêtues de la couche de polymère arrivent sur la ligne d'assemblage des miroirs feuilletés avec le  
25 revêtement polymérique séché et/ou durci.

La feuille de verre ainsi revêtue de la couche polymérique est ensuite assemblée avec l'intercalaire thermoplastique et avec une deuxième feuille de verre pour faire le miroir feuilleté. La deuxième feuille de verre peut également comprendre, sur sa face interne, une couche polymérique. Cette  
30 couche peut être identique à celle déposée sur la première feuille de verre ou légèrement différente, notamment en termes de coloration.

Afin d'améliorer l'adhésion entre les différents éléments constituant le miroir feuilleté, à savoir entre les feuilles de verre et l'intercalaire thermoplastique, le procédé selon l'invention peut comprendre une étape de

traitement de la surface de la feuille de verre sur laquelle est déposée la couche polymérique colorée et/ou de la surface de la face de l'intercalaire thermoplastique en contact avec la couche polymérique par un agent promoteur d'adhésion.

5 L'intercalaire thermoplastique est de préférence du polyvinyle butyrale, du polyéthylène, de l'éthylène-acétate de vinyle, ou tout autre matériau thermoplastique. L'intercalaire peut être composé de plusieurs couches associées entre elles, la sous-couche en contact avec la couche polymérique étant une sous-couche de nature organique.

10 Le procédé selon l'invention permet avantageusement de préparer des miroirs feuilletés colorés sans nécessiter de modification des phases d'assemblage du miroir feuilleté. A partir du moment où la ou les feuilles de verre constitutives du miroir feuilleté sont revêtues de la couche polymérique colorée, elles sont assemblées avec l'intercalaire thermoplastique de façon  
15 usuelle par un traitement thermique à une température comprise entre 100 et 200°C, sous vide et/ou sous pression. Ce traitement thermique peut par exemple être effectué dans un autoclave à une température comprise entre 135 et 145°C, sous une pression comprise entre 5 et 14 bars.

L'invention porte également sur un miroir feuilleté susceptible d'être  
20 obtenu par le procédé décrit ci-avant. Ce miroir peut être utilisé dans le domaine du bâtiment, à usage décoratif notamment. Les miroirs feuilletés obtenus possèdent la résistance mécanique souhaitée pour ce type d'application et peuvent être considérés comme des miroirs de sécurité.

25

Exemple 1 selon l'invention :

Une composition liquide comprenant un oligomère acrylate de type Sartomer CN9002 (oligomère uréthane-acrylate aliphatique bi-fonctionnel), CN131B (monomère monoacrylate aromatique) ou SR610 (oligomère acrylate  
30 polyéthylène glycol) et de monomère SR 410 (monomère acrylique aromatique monofonctionnel) est préparée avec un ratio pondéral oligomère/monomère de 50/50. Un colorant de type anthraquinone est ajoutée à la formulation d'acrylate, dans une proportion de 0.5% en poids par rapport au total de la matrice. Une quantité de 5 % en poids d'un photo-initiateur de type

Speedcure 500 est ajouté au mélange précédent de sorte à permettre le démarrage de la polymérisation. La composition liquide ainsi obtenue est déposée par voie liquide par dépôt au rouleau (roll coating) sur la face interne d'un substrat en verre. Les paramètres du rouleau sont réglés de façon à obtenir une épaisseur humide de 40  $\mu\text{m}$  (vitesse du rouleau applicateur comprise entre 15 et 25 m/min). La couche ainsi obtenue est durcie par irradiation UV (dose d'UVB de 280  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  environ, vitesse de défilement de 16 m/min). L'épaisseur de la couche colorée sèche est d'environ 30  $\mu\text{m}$ . Un intercalaire en PVB non coloré est posé sur la face interne de la feuille de verre revêtue de la couche colorée, et une deuxième feuille de verre comprenant une couche métallique réfléchissante en argent (elle-même revêtue d'une couche de peinture opaque) est posée sur l'intercalaire de façon à refermer le miroir feuilleté, en ayant la couche métallique réfléchissante sur une face externe (face 4 de la deuxième feuille de verre). L'ensemble est placé sous autoclave pendant 30 minutes, à 145°C sous une pression de 10 bars.

A la sortie de l'autoclave, on obtient un miroir feuilleté coloré ayant une réflexion dans les tons rouge. L'observation au microscope de la tranche du miroir feuilleté ainsi obtenue montre que la coloration de l'intercalaire en PVB est homogène.

#### Exemple 2 selon l'invention :

Une composition liquide comprenant un oligomère acrylate de type Sartomer CN9002 (oligomère uréthane-acrylate aliphatique bi-fonctionnel), CN131B (monomère monoacrylate aromatique) ou SR610 (oligomère acrylate polyéthylène glycol) et de monomère SR 410 (monomère acrylique aromatique monofonctionnel) est préparée avec un ratio pondéral oligomère/monomère de 50/50. Un colorant de type anthraquinone est ajoutée à la formulation d'acrylate, dans une proportion de 0.5% en poids par rapport au total de la matrice. Une quantité de 5 % en poids d'un photo-initiateur de type Speedcure 500 est ajoutée au mélange précédent de sorte à permettre le démarrage de la polymérisation. La composition liquide ainsi obtenue est déposée par voie liquide par dépôt au rouleau (roll coating) sur un substrat en verre. Les paramètres du rouleau sont réglés de façon à obtenir une

épaisseur humide de 15  $\mu\text{m}$  (vitesse du rouleau applicateur comprise entre 15 et 25 m/min). La couche ainsi obtenue est durcie par irradiation UV (dose d'UVB de 280  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  environ, vitesse de défilement de 16m/min). L'épaisseur de la couche colorée sèche est d'environ 5  $\mu\text{m}$ . Un intercalaire en

5 PVB non coloré est posé sur la feuille de verre revêtue de la couche colorée et une deuxième feuille de verre comprenant une couche métallique réfléchissante en argent est posée sur l'intercalaire de façon à refermer le vitrage feuilleté. L'ensemble est placé sous autoclave pendant 30 minutes, à 145°C sous une pression de 10 bars.

10 A la sortie de l'autoclave, on obtient un miroir feuilleté coloré. La migration moléculaire du colorant depuis la couche colorée vers l'intercalaire PVB est homogène sur toute la tranche de l'intercalaire en PVB.

#### Exemple 3 selon l'invention :

15 Une composition liquide comprenant un oligomère acrylate de type Sartomer CN9002 (oligomère uréthane-acrylate aliphatique bi-fonctionnel), CN131B (monomère monoacrylate aromatique) ou SR610 (oligomère acrylate polyéthylène glycol) et de monomère SR 410 (monomère acrylique aromatique monofonctionnel) est préparée avec un ratio pondéral oligomère/monomère de

20 50/50. Un colorant de type anthraquinone est ajoutée à la formulation d'acrylate, dans une quantité de 0.13 % en poids. 5 % en poids d'un photo-initiateur de type Speedcure 500 est ajouté au mélange précédent de sorte à permettre le démarrage de la polymérisation. La composition liquide ainsi obtenue est déposée par voie liquide par enduction au bar coater (tire film)

25 mécanique sur un substrat en verre. Les paramètres sont réglés de façon à obtenir une couche humide de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La couche ainsi obtenue est durcie par irradiation UV (dose d'UVB de 250  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  environ, vitesse de défilement de 10 m/min). L'épaisseur de la couche colorée sèche est d'environ 150  $\mu\text{m}$ . Un intercalaire en PVB non coloré est posé sur la feuille de

30 verre revêtue de la couche colorée et une deuxième feuille de verre comprenant une couche métallique réfléchissante en argent est posée sur l'intercalaire de façon à refermer le vitrage feuilleté. L'ensemble est placé sous autoclave pendant 45 minutes, à 140°C sous une pression de 10 bars.

A la sortie de l'autoclave, on obtient un miroir feuilleté coloré. La migration moléculaire du colorant depuis la couche colorée vers l'intercalaire PVB est homogène sur toute la tranche de l'intercalaire en PVB.

5

Exemple 4 selon l'invention :

Une composition liquide comprenant un oligomère acrylate de type Sartomer CN9002 (oligomère uréthane-acrylate aliphatique bi-fonctionnel), CN131B (monomère monoacrylate aromatique) ou SR610 (oligomère acrylate polyéthylène glycol) et de monomère SR 410 (monomère acrylique aromatique monofonctionnel) est préparée avec un ratio pondéral oligomère/pondéral de 50/50. Un colorant de type anthraquinone est ajoutée à la formulation d'acrylate, dans une quantité de 0.13 % en poids. 5 % en poids d'un photo-initiateur de type Speedcure 500 est ajouté au mélange précédent de sorte à permettre le démarrage de la polymérisation. La composition liquide ainsi obtenue est déposée par voie liquide par enduction au bar coater (tire film) mécanique sur un substrat en verre. Les paramètres sont réglés de façon à obtenir une couche humide de 20 µm d'épaisseur. La couche ainsi obtenue est durcie par irradiation UV (dose d'UVB de 250 mJ/cm<sup>2</sup> environ, vitesse de défilement de 10 m/min). L'épaisseur de la couche colorée sèche est d'environ 20 µm. Un intercalaire en PVB non coloré est posé sur la feuille de verre revêtue de la couche colorée et une deuxième feuille de verre comprenant une couche métallique réfléchissante en argent est posée sur l'intercalaire de façon à refermer le miroir feuilleté. L'ensemble est placé sous autoclave pendant 45 minutes, à 140°C sous une pression de 10 bars.

A la sortie de l'autoclave, on obtient un miroir feuilleté coloré. La migration moléculaire du colorant depuis la couche colorée vers l'intercalaire PVB est homogène sur toute la tranche de l'intercalaire en PVB.

Des tests de résistance mécanique par choc Charpy ont été réalisés sur une dizaine d'échantillons obtenus selon les exemples 1 à 4 décrits ci-avant. Ces tests d'impact consistent à lâcher depuis une hauteur déterminée un pendule équipé d'un impacteur sphérique en acier, avec une énergie de 2.3 J sur des échantillons de vitrage feuilleté d'une surface de 49 cm<sup>2</sup> constitué en

épaisseur de deux feuilles de verre de 2 mm, de la couche colorée de quelques  $\mu\text{m}$  et de l'intercalaire PVB de 0.8 mm, et à mesurer la perte de masse du vitrage après le choc. La plupart des vitrages testés ont montré que la face sur laquelle la couche polymérique est déposée n'est pas cassée.

- 5 D'autre part, les échantillons montrent que la perte de masse est toujours inférieure à 1%, voire, très souvent inférieure à 0.2%, ce qui traduit une très bonne résistance mécanique des échantillons testés.

Les performances de sécurité du miroir feuilleté obtenu par le procédé selon la présente invention sont donc bien conservées.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un miroir feuilleté coloré comprenant une  
5 première et une deuxième feuille de verre liées entre elles par un  
intercalaire thermoplastique, ladite première feuille et ladite deuxième  
feuille de verre possédant chacune une face interne en contact avec ledit  
intercalaire thermoplastique, et une face externe, au moins une desdites  
10 feuilles étant revêtue sur sa face externe d'une couche métallique  
réfléchissante, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :  
- dépôt par voie liquide sur la face interne d'une première feuille de verre  
d'une couche polymérique comprenant un agent colorant organique et des  
composés polymériques,  
- séchage et éventuellement durcissement de la couche polymérique,  
15 - assemblage de la feuille de verre revêtue de la couche polymérique  
colorée avec un intercalaire thermoplastique transparent non coloré et avec  
la deuxième feuille de verre, de telle sorte que la couche polymérique  
colorée soit en contact direct avec ledit intercalaire et que ledit intercalaire  
soit en contact avec la face interne desdites première et deuxième feuilles,  
20 - dégazage pendant lequel l'air piégé entre les feuilles de verre et  
l'intercalaire thermoplastique est éliminé, et  
- traitement thermique sous pression et/ou sous vide du miroir feuilleté à  
une température comprise entre 60 et 200°C pendant lequel l'agent colorant  
présent dans la couche polymérique migre vers l'intercalaire  
25 thermoplastique et pendant lequel l'assemblage du miroir feuilleté est  
effectué.
2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la  
couche polymérique colorée est une couche obtenue par durcissement d'une  
composition comprenant des composés époxyde ou des composés  
30 méthacrylate.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la  
couche polymérique est obtenue à partir d'une composition liquide  
comportant des composés (méth)acrylates choisis parmi des monomères, des

oligomères, ou des polymères comprenant au moins une fonction méthacrylate.

4. Procédé de fabrication selon la revendication 3, caractérisé en ce que la composition liquide comprend au moins un oligomère uréthane-acrylate aliphatique, au moins un monomère (méth)acrylate mono-, bi ou tri-fonctionnel, au moins un initiateur de polymérisation et au moins un agent colorant.

5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que la composition liquide comprend en pourcentage massique par rapport à la masse totale des composés (méth)acrylates, de 30 à 80% en masse d'au moins un oligomère uréthane-acrylique aliphatique et de 20 à 70% en masse d'au moins un monomère (méth)acrylate mono ou bi-fonctionnel.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent colorant représente entre 0,01 et 10% en masse par rapport à la masse totale des composés polymériques.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche polymérique comprend un agent promoteur d'adhésion.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt de la couche polymérique est effectué par application à température ambiante de ladite composition liquide, par enduction au rouleau, par aspersion, par trempage, par enduction au rideau ou par pulvérisation.

9. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'application de la composition liquide est effectuée par enduction au rouleau ou au rideau.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche polymérique est durcie par séchage à une température inférieure à 200°C, par réticulation UV, ou par faisceau d'électrons.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche polymérique durcie est comprise entre 1 et 200 µm.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de traitement de la surface de la feuille de verre sur laquelle est déposée la couche polymérique colorée et/ou de la surface

de la face de l'intercalaire thermoplastique en contact avec la couche polymérique par un agent promoteur d'adhésion.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'intercalaire thermoplastique est du polyvinyle butyrale, du polyéthylène, de l'éthylène-acétate de vinyle.
- 5 14. Miroir feuilleté susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications précédentes.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2018/050739A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B32B17/10  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | FR 2 925 483 A1 (SAINT GOBAIN [FR])<br>26 June 2009 (2009-06-26)<br>page 1, lines 22-24<br>page 4, lines 21-28<br>page 5, lines 22-27<br>page 6, lines 24-34<br>page 7, lines 18-20<br>page 8, line 3<br>page 9, lines 11-18<br>page 10, lines 13-28<br>page 11, lines 17-22<br>figure 2<br>claims 1-4, 8, 9, 11, 13<br>-----<br>-/- | 1-3,6-14<br><br>4,5   |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2018

Date of mailing of the international search report

02/07/2018

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Meiser, Wibke

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2018/050739

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                       |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                   | Relevant to claim No. |
| X                                                    | FR 2 999 978 A1 (SAINT GOBAIN [FR])<br>27 June 2014 (2014-06-27)                                                                                                                                                                                                                     | 1-3,6-14              |
| A                                                    | page 1, lines 10-21<br>page 2, lines 16-22<br>page 6, lines 19-27<br>page 8, lines 17-20<br>example 4<br>claims 1, 6-8, 10<br>-----                                                                                                                                                  | 4,5                   |
| X                                                    | US 5 959 793 A (KELLMAN-TUREK CHERI L [US]) 28 September 1999 (1999-09-28)<br>figure 1<br>claims 1, 2, 9<br>-----                                                                                                                                                                    | 1,13,14               |
| A                                                    | DATABASE WPI<br>Week 201703<br>16 November 2016 (2016-11-16)<br>Thomson Scientific, London, GB;<br>AN 2016-73340X<br>XP002774847,<br>-& KR 101 671 192 B1 (RIGMAH GLASS CO LTD)<br>16 November 2016 (2016-11-16)<br>abstract<br>paragraph [0017]<br>examples 1-5<br>claim 1<br>----- | 1-14                  |
| A                                                    | US 5 115 346 A (LYNAM NIAL R [US])<br>19 May 1992 (1992-05-19)<br>figure 14<br>claims 1, 2, 7, 21, 23, 24<br>-----                                                                                                                                                                   | 1-14                  |
| A                                                    | EP 1 060 876 A2 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 20 December 2000 (2000-12-20)<br>paragraphs [0010] - [0014], [0017], [0019]<br>Exemple<br>claims 1, 4, 12, 13<br>-----                                                                                                                   | 1-14                  |
| A                                                    | US 2009/176101 A1 (GREENALL MICHAEL ROBERT [GB] ET AL) 9 July 2009 (2009-07-09)<br>figures 5, 6<br>claims 1, 6, 10<br>-----                                                                                                                                                          | 1-14                  |
| A                                                    | US 2008/268214 A1 (HAYES RICHARD ALLEN [US] ET AL) 30 October 2008 (2008-10-30)<br>paragraphs [0030] - [0032], [0054], [0055], [0059], [0080] - [0082], [0114]<br>-----                                                                                                              | 1-14                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/050739

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date |      | Patent family<br>member(s) |  | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|------|----------------------------|--|---------------------|
| FR 2925483                                | A1 | 26-06-2009          | CN   | 101903185 A                |  | 01-12-2010          |
|                                           |    |                     | EP   | 2227399 A2                 |  | 15-09-2010          |
|                                           |    |                     | FR   | 2925483 A1                 |  | 26-06-2009          |
|                                           |    |                     | JP   | 2011514849 A               |  | 12-05-2011          |
|                                           |    |                     | KR   | 20100102614 A              |  | 24-09-2010          |
|                                           |    |                     | US   | 2011096555 A1              |  | 28-04-2011          |
|                                           |    |                     | WO   | 2009081077 A2              |  | 02-07-2009          |
| -----                                     |    |                     |      |                            |  |                     |
| FR 2999978                                | A1 | 27-06-2014          | NONE |                            |  |                     |
| -----                                     |    |                     |      |                            |  |                     |
| US 5959793                                | A  | 28-09-1999          | EP   | 0882997 A1                 |  | 09-12-1998          |
|                                           |    |                     | US   | 5959793 A                  |  | 28-09-1999          |
| -----                                     |    |                     |      |                            |  |                     |
| KR 101671192                              | B1 | 16-11-2016          | NONE |                            |  |                     |
| -----                                     |    |                     |      |                            |  |                     |
| US 5115346                                | A  | 19-05-1992          | DE   | 69025051 D1                |  | 07-03-1996          |
|                                           |    |                     | DE   | 69025051 T2                |  | 14-11-1996          |
|                                           |    |                     | DE   | 69033370 D1                |  | 30-12-1999          |
|                                           |    |                     | EP   | 0437914 A2                 |  | 24-07-1991          |
|                                           |    |                     | EP   | 0671294 A1                 |  | 13-09-1995          |
|                                           |    |                     | ES   | 2085328 T3                 |  | 01-06-1996          |
|                                           |    |                     | JP   | H03216601 A                |  | 24-09-1991          |
|                                           |    |                     | US   | 5115346 A                  |  | 19-05-1992          |
| -----                                     |    |                     |      |                            |  |                     |
| EP 1060876                                | A2 | 20-12-2000          | AT   | 313431 T                   |  | 15-01-2006          |
|                                           |    |                     | BR   | 0002698 A                  |  | 13-03-2001          |
|                                           |    |                     | CZ   | 20002293 A3                |  | 11-04-2001          |
|                                           |    |                     | DE   | 19927683 C1                |  | 25-01-2001          |
|                                           |    |                     | EP   | 1060876 A2                 |  | 20-12-2000          |
|                                           |    |                     | ES   | 2254115 T3                 |  | 16-06-2006          |
|                                           |    |                     | JP   | 2001039742 A               |  | 13-02-2001          |
|                                           |    |                     | KR   | 20010069207 A              |  | 23-07-2001          |
|                                           |    |                     | PL   | 340783 A1                  |  | 18-12-2000          |
|                                           |    |                     | PT   | 1060876 E                  |  | 31-05-2006          |
|                                           |    |                     | US   | 2004028953 A1              |  | 12-02-2004          |
| -----                                     |    |                     |      |                            |  |                     |
| US 2009176101                             | A1 | 09-07-2009          | AT   | 455644 T                   |  | 15-02-2010          |
|                                           |    |                     | BR   | PI0710534 A2               |  | 16-08-2011          |
|                                           |    |                     | CN   | 101454154 A                |  | 10-06-2009          |
|                                           |    |                     | EP   | 2013013 A1                 |  | 14-01-2009          |
|                                           |    |                     | JP   | 5666128 B2                 |  | 12-02-2015          |
|                                           |    |                     | JP   | 6165126 B2                 |  | 19-07-2017          |
|                                           |    |                     | JP   | 2009534283 A               |  | 24-09-2009          |
|                                           |    |                     | JP   | 2015110515 A               |  | 18-06-2015          |
|                                           |    |                     | KR   | 20080112389 A              |  | 24-12-2008          |
|                                           |    |                     | US   | 2009176101 A1              |  | 09-07-2009          |
|                                           |    |                     | WO   | 2007122428 A1              |  | 01-11-2007          |
| -----                                     |    |                     |      |                            |  |                     |
| US 2008268214                             | A1 | 30-10-2008          | NONE |                            |  |                     |
| -----                                     |    |                     |      |                            |  |                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050739

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. B32B17/10  
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)  
B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                     | no. des revendications visées |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| X          | FR 2 925 483 A1 (SAINT GOBAIN [FR])<br>26 juin 2009 (2009-06-26)                                                                                                                                                                                                                   | 1-3,6-14                      |
| A          | page 1, lignes 22-24<br>page 4, lignes 21-28<br>page 5, lignes 22-27<br>page 6, lignes 24-34<br>page 7, lignes 18-20<br>page 8, ligne 3<br>page 9, lignes 11-18<br>page 10, lignes 13-28<br>page 11, lignes 17-22<br>figure 2<br>revendications 1-4, 8, 9, 11, 13<br>-----<br>-/-- | 4,5                           |



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

21 juin 2018

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/07/2018

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

Meiser, Wibke

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                               |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                          | no. des revendications visées |
| X                                               | FR 2 999 978 A1 (SAINT GOBAIN [FR])<br>27 juin 2014 (2014-06-27)                                                                                                                                                                                                                        | 1-3,6-14                      |
| A                                               | page 1, lignes 10-21<br>page 2, lignes 16-22<br>page 6, lignes 19-27<br>page 8, lignes 17-20<br>exemple 4<br>revendications 1, 6-8, 10<br>-----                                                                                                                                         | 4,5                           |
| X                                               | US 5 959 793 A (KELLMAN-TUREK CHERI L [US]) 28 septembre 1999 (1999-09-28)<br>figure 1<br>revendications 1, 2, 9<br>-----                                                                                                                                                               | 1,13,14                       |
| A                                               | DATABASE WPI<br>Week 201703<br>16 novembre 2016 (2016-11-16)<br>Thomson Scientific, London, GB;<br>AN 2016-73340X<br>XP002774847,<br>-& KR 101 671 192 B1 (RIGMAH GLASS CO LTD)<br>16 novembre 2016 (2016-11-16)<br>abrégé<br>alinéa [0017]<br>exemples 1-5<br>revendication 1<br>----- | 1-14                          |
| A                                               | US 5 115 346 A (LYNAM NIAL R [US])<br>19 mai 1992 (1992-05-19)<br>figure 14<br>revendications 1, 2, 7, 21, 23, 24<br>-----                                                                                                                                                              | 1-14                          |
| A                                               | EP 1 060 876 A2 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 20 décembre 2000 (2000-12-20)<br>alinéas [0010] - [0014], [0017], [0019]<br>Exemple<br>revendications 1, 4, 12, 13<br>-----                                                                                                                 | 1-14                          |
| A                                               | US 2009/176101 A1 (GREENALL MICHAEL ROBERT [GB] ET AL) 9 juillet 2009 (2009-07-09)<br>figures 5, 6<br>revendications 1, 6, 10<br>-----                                                                                                                                                  | 1-14                          |
| A                                               | US 2008/268214 A1 (HAYES RICHARD ALLEN [US] ET AL) 30 octobre 2008 (2008-10-30)<br>alinéas [0030] - [0032], [0054], [0055], [0059], [0080] - [0082], [0114]<br>-----                                                                                                                    | 1-14                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050739

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| FR 2925483                                      | A1 | 26-06-2009             | CN 101903185 A                          | 01-12-2010             |
|                                                 |    |                        | EP 2227399 A2                           | 15-09-2010             |
|                                                 |    |                        | FR 2925483 A1                           | 26-06-2009             |
|                                                 |    |                        | JP 2011514849 A                         | 12-05-2011             |
|                                                 |    |                        | KR 20100102614 A                        | 24-09-2010             |
|                                                 |    |                        | US 2011096555 A1                        | 28-04-2011             |
|                                                 |    |                        | WO 2009081077 A2                        | 02-07-2009             |
| FR 2999978                                      | A1 | 27-06-2014             | AUCUN                                   |                        |
| US 5959793                                      | A  | 28-09-1999             | EP 0882997 A1                           | 09-12-1998             |
|                                                 |    |                        | US 5959793 A                            | 28-09-1999             |
| KR 101671192                                    | B1 | 16-11-2016             | AUCUN                                   |                        |
| US 5115346                                      | A  | 19-05-1992             | DE 69025051 D1                          | 07-03-1996             |
|                                                 |    |                        | DE 69025051 T2                          | 14-11-1996             |
|                                                 |    |                        | DE 69033370 D1                          | 30-12-1999             |
|                                                 |    |                        | EP 0437914 A2                           | 24-07-1991             |
|                                                 |    |                        | EP 0671294 A1                           | 13-09-1995             |
|                                                 |    |                        | ES 2085328 T3                           | 01-06-1996             |
|                                                 |    |                        | JP H03216601 A                          | 24-09-1991             |
|                                                 |    |                        | US 5115346 A                            | 19-05-1992             |
| EP 1060876                                      | A2 | 20-12-2000             | AT 313431 T                             | 15-01-2006             |
|                                                 |    |                        | BR 0002698 A                            | 13-03-2001             |
|                                                 |    |                        | CZ 20002293 A3                          | 11-04-2001             |
|                                                 |    |                        | DE 19927683 C1                          | 25-01-2001             |
|                                                 |    |                        | EP 1060876 A2                           | 20-12-2000             |
|                                                 |    |                        | ES 2254115 T3                           | 16-06-2006             |
|                                                 |    |                        | JP 2001039742 A                         | 13-02-2001             |
|                                                 |    |                        | KR 20010069207 A                        | 23-07-2001             |
|                                                 |    |                        | PL 340783 A1                            | 18-12-2000             |
|                                                 |    |                        | PT 1060876 E                            | 31-05-2006             |
|                                                 |    |                        | US 2004028953 A1                        | 12-02-2004             |
| US 2009176101                                   | A1 | 09-07-2009             | AT 455644 T                             | 15-02-2010             |
|                                                 |    |                        | BR PI0710534 A2                         | 16-08-2011             |
|                                                 |    |                        | CN 101454154 A                          | 10-06-2009             |
|                                                 |    |                        | EP 2013013 A1                           | 14-01-2009             |
|                                                 |    |                        | JP 5666128 B2                           | 12-02-2015             |
|                                                 |    |                        | JP 6165126 B2                           | 19-07-2017             |
|                                                 |    |                        | JP 2009534283 A                         | 24-09-2009             |
|                                                 |    |                        | JP 2015110515 A                         | 18-06-2015             |
|                                                 |    |                        | KR 20080112389 A                        | 24-12-2008             |
|                                                 |    |                        | US 2009176101 A1                        | 09-07-2009             |
|                                                 |    |                        | WO 2007122428 A1                        | 01-11-2007             |
| US 2008268214                                   | A1 | 30-10-2008             | AUCUN                                   |                        |