

(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
21 juillet 2011 (21.07.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/086308 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 51/52 (2006.01) H01L 31/048 (2006.01)
H01L 51/44 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/050026

(22) Date de dépôt international :
7 janvier 2011 (07.01.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1050227 14 janvier 2010 (14.01.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 Rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PLEE,
Dominique [FR/FR]; 3, Allée du Martin Pêcheur,
F-64140 Lons (FR). JOUSSET, Dominique [FR/FR]; 3,
Parc Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR). BEAUME,
François [FR/FR]; 16 rue des Fontaines, F-27300 Bernay
(FR). BONNET, Anthony [FR/FR]; 14, rue du Mont
Rôti, F-27170 Beaumont Le Roger (FR).

(74) Mandataire : GAVIN, Pablo; Arkema France,
Département Propriété Industrielle, 420 rue d'Estienne d'
Orves, F-92705 COLOMBES Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : MOISTURE-RESISTANT FILM, MADE OF FLUORINATED POLYMER AND INORGANIC OXIDE, FOR PHOTOVOLTAIC USE

(54) Titre : FILM RESISTANT A L'HUMIDITE A BASE DE POLYMERE FLUORE ET D'OXYDE INORGANIQUE POUR APPLICATION PHOTOVOLTAÏQUE

(57) Abstract : The invention relates to a multilayer structure that includes: a layer of a composition including a fluorinated polymer and a zinc oxide (ZnO), said ZnO being present in said composition in the form of particles having a weight proportion of less than 1%, said ZnO particles having a size between 10 and 100 nm and an adhesion promoter present in the body and/or surface of said layer; and at least one oxide layer (MOx) selected from among silicon oxide and aluminum oxide and having a thickness between 20 and 200 nm. Said structure has excellent properties of transparency within the visible range, excellent properties of opacity to UV rays, as well as good mechanical resistance and aging resistance while having excellent moisture barrier properties. Said structure can thus be advantageously used in the front surface of photovoltaic panels or for protecting organic light-emitting diodes.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une structure multicouche comprenant : • une couche d'une composition comprenant un polymère fluoré et d'un oxyde de zinc (ZnO), ledit ZnO étant présent dans ladite composition sous forme de particules dans une proportion massique inférieure à 1%, lesdites particules de ZnO ayant une taille allant de 10 à 100 nm ainsi qu'un promoteur d'adhésion présent dans la masse et/ou en surface de ladite couche; • au moins une couche d'oxyde (MOx) choisi parmi l'oxyde de silicium et l'oxyde d'aluminium ayant une épaisseur de 20 à 200nm. Cette structure présente d'excellentes propriétés de transparence dans le domaine visible, d'opacité aux rayonnements UV ainsi qu'une bonne résistance mécanique et au vieillissement tout en ayant d'excellentes propriétés barrière à l'humidité. Cette structure peut ainsi être avantageusement utilisée en face avant de panneaux photovoltaïques ou pour la protection de diodes électroluminescentes organiques.

WO 2011/086308 A1

FILM RESISTANT A L'HUMIDITE A BASE DE POLYMERE FLUORE ET D'OXYDE INORGANIQUE POUR APPLICATION PHOTOVOLTAÏQUE

Domaine de l'invention

- 5 La présente invention concerne une structure multicouche comprenant une couche d'une composition comprenant un polymère fluoré, de l'oxyde de zinc de taille nanométrique et un promoteur d'adhésion ainsi qu'au moins une couche d'oxyde de silicium ou d'oxyde d'aluminium, présentant de très bonnes propriétés d'adhésion. Du fait de leur transparence dans le domaine visible et opacité aux radiations UV ainsi que
- 10 leur excellentes propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène, ces structures sont notamment destinées à une utilisation comme face avant dans une cellule photovoltaïque ou comme couche de protection de diodes électroluminescentes organiques.

Etat de la technique

- 15 Une cellule photovoltaïque est constituée d'un matériau semi-conducteur pris en sandwich entre deux électrodes métalliques, le tout étant protégé par une face avant (« frontsheet ») et une face arrière (« backsheet »). La face avant d'une cellule photovoltaïque doit principalement protéger les éléments de la cellule de toute agression mécanique. Elle doit également prévenir des effets dus au vieillissement induit
- 20 notamment par les radiations UV, l'eau et l'oxygène. Afin d'utiliser le plus efficacement possible la lumière solaire, la face avant d'une cellule photovoltaïque doit bien entendu avoir une transmittance élevée dans un certain domaine spectral, qui par exemple s'étend de 400 à 1100 nm pour une cellule à base de Silicium cristallin.
- Il est connu de fabriquer des cellules photovoltaïques avec une face avant en verre,
- 25 matériau à coût faible et très répandu, qui présente en outre une résistance mécanique élevée. Une face avant en verre présente toutefois plusieurs inconvénients : une transmittance plafonnée à 92% dans la gamme allant de 400 à 1100 nm, un poids élevé, une résistance au choc faible, nécessitant des soins particuliers pendant le transport, l'installation et l'utilisation des cellules photovoltaïques.
- 30 Des faces avant en matériaux plastiques pallient à plusieurs de ces inconvénients. En effet, il existe des matériaux plastiques présentant une transmittance supérieure à celle du verre, plus légers et possédant une résistance au choc satisfaisante.

Ainsi, il est connu d'utiliser des polymères fluorés en général et notamment du PVDF (polyfluorure de vinylidène difluoride VDF) pour fabriquer des films destinés à protéger les objets et matériaux, en raison de leur très bonne résistance aux intempéries, au rayonnement UV et à la lumière visible, et aux produits chimiques. Ces films présentent
5 une très bonne résistance thermique pour des applications extérieures soumises à des conditions climatiques sévères (pluie, froid, chaud) ou des procédés de transformation réalisés à haute température ($>130^{\circ}\text{C}$).

Des films monocouche à base de polymères fluorés (copolymère d'éthylène et tétrafluoroéthylène ou ETFE ; PVDF ; copolymère d'éthylène et de propylène ou FEP,
10 etc), commercialisés par des sociétés comme DuPont, Asahi Glass, Saint-Gobain, Rowland Technologies, sont déjà utilisés comme face avant pour cellules photovoltaïques.

Cependant, ces films peuvent présenter des propriétés barrière à l'eau insuffisantes. Une solution pour améliorer ces propriétés barrières à l'eau est décrite dans la demande
15 US2001/0009160. Ce document décrit une face avant de cellules photovoltaïques comprenant un film de polymère fluoré résistant aux UV et un film résistant à l'humidité qui comprend un film transparent sur lequel est couché un oxyde inorganique. Il est décrit qu'aucun absorbeur UV n'est nécessaire pour que le polymère fluoré présente des propriétés de résistance aux UV. Or, la structure ne peut tout à fait
20 convenir à la face avant de cellules photovoltaïques destinées à de longues durées d'exposition au rayonnement lumineux, sa tenue aux UV restant insuffisante.

Généralement, pour protéger un film polymère contre la dégradation par des rayons UV, des absorbeurs UV organiques et/ou des charges minérales y sont incorporées. En face arrière, il est connu que l'ajout de charges inorganiques de type TiO_2 , SiO_2 , CaO , MgO ,
25 CaCO_3 , Al_2O_3 et bien d'autres encore dans un polymère fluoré, tel qu'un polymère ou copolymère de fluorure de vinylidène, peut entraîner une dégradation assez violente avec production d'HF (hydrure de fluoré) lorsque le mélange est réalisé à l'état fondu à haute température pour disperser la charge. Une voie pour mettre en œuvre ces charges avec par exemple le PVDF consiste à introduire ces charges inorganiques en utilisant un
30 mélange maître acrylique. A cet effet, les charges inorganiques sont dispersées dans un polymère ou copolymère de méthacrylate de méthyle (PMMA), puis ce mélange maître est mélangé avec le PVDF à l'état fondu. La présence d'un PMMA génère des

inconvenients comme une stabilité aux UV inférieure en comparaison avec un PVDF pur. Un tel film comprenant une couche d'une composition tripartite polymère fluoré/polymère acrylique/charge minérale est par exemple décrit dans le document WO 2009101343.

- 5 Les absorbeurs d'UV organiques sont des matériaux inertes qui absorbent et diffusent les rayonnements UV. Leur utilisation est toutefois limitée en raison de leurs inconvenients, à savoir une couverture spectrale limitée, leur dégradation au cours du vieillissement et leur migration accompagnée d'un phénomène d'exsudation. Une solution, consistant à limiter la teneur en absorbeur UV, a par exemple été proposée par
- 10 la Demanderesse dans le document EP 1 382 640, qui décrit des films transparents à la lumière visible et opaques aux rayonnements UV, lesdits films étant constitués de deux couches dont une comprenant du PVDF, du PMMA, un élastomère acrylique et un absorbeur UV. Les résultats exposés dans les exemples 1 à 5 montrent qu'aucune exsudation n'est observée lorsqu'un film de 15 µm d'épaisseur est gardé 7 jours dans
- 15 une étuve. La limitation de la teneur en absorbeur UV dans ce document ne peut toutefois convenir à la fabrication de films destinés à des durées d'utilisation plus longues, comme c'est le cas pour les cellules photovoltaïques.

Il serait donc souhaitable de disposer d'une structure résistante à l'humidité comprenant une couche d'une composition qui permet la fabrication d'un film présentant de bonnes

20 propriétés de transparence dans le domaine visible, d'opacité aux rayonnements UV ainsi qu'une bonne adhésion entre différentes couches, une résistance mécanique et une résistance au vieillissement.

Résumé de l'invention

- 25 Les travaux de la demanderesse ont justement permis de développer une telle structure.

L'invention a pour objet une structure multicouche comprenant :

- une couche d'une composition comprenant un polymère fluoré et d'un oxyde de zinc (ZnO), ledit ZnO étant présent dans ladite composition sous forme de particules dans une proportion massique inférieure à 1%,
- 30 lesdites particules ayant une taille allant de 10 à 100 nm ainsi qu'un promoteur d'adhésion présent dans la masse et/ou en surface de ladite couche ;

- au moins une couche d'oxyde (MOx) choisi parmi l'oxyde de silicium et l'oxyde d'aluminium ayant une épaisseur de 20 à 200 nm, préférentiellement de 70 à 110 nm.

L'association de ces couches particulières permet de conférer à la structure d'excellentes propriétés de résistance aux UV, à la lumière visible, aux produits chimiques, mécanique et à la rayure, ainsi que des propriétés barrière à l'oxygène et à l'eau. Selon un effet particulièrement intéressant de l'invention, la structure telle que définie résiste très bien à la délamination lors d'un vieillissement. Par ailleurs, la structure présente une excellente transparence dans le domaine visible. Un autre avantage de ces nanocharges est que son action est différente des absorbeurs UV organiques : ils ne sont pas consommés, ne migrent pas et n'exsudent pas de la composition, ce qui permet le maintien des performances sur le long terme. L'ensemble de ces propriétés permet son utilisation avantageuse en tant que face avant d'un panneau photovoltaïque ou en tant que couche protectrice de diodes électroluminescentes organiques.

La taille nanométrique particulière permet une bonne dispersion des particules dans la masse de polymère, sans diminuer la transparence de la composition, et permet une excellente tenue aux UV même dans les faibles proportions.

Avantageusement, la proportion massique en ZnO est de 0,1 à 0,95%, de préférence de 0,6 à 0,9%. Pour des teneurs significativement supérieures à 1%, la demanderesse a en effet constaté que la transmittance dans le visible est diminuée de manière significative.

La taille des particules de ZnO peut être de 25 à 40 nm, de préférence de 30 à 35 nm.

Les particules de ZnO peuvent avantageusement être recouverte d'un traitement de surface, par exemple sont enrobées de silane. Ceci augmente la compatibilité avec le polymère fluoré et conduit à l'obtention d'une suspension homogène et stable dans le temps tout en limitant la dégradation de la composition de polymère fluoré lors de sa mise en oeuvre.

En outre, la composition de polymère fluoré et de ZnO utile à l'invention peut être exempte de polymères acryliques, ce qui élimine le risque de production d'odeurs désagréables lors de la transformation. Pour générer l'adhésion, on ajoute des promoteurs tels qu'un polymère fluoré fonctionnalisé polaire et éventuellement un silane. Il est entendu que le polymère fluoré fonctionnalisé est ajouté dans la masse de

la couche, c'est-à-dire en mélange, ou bien est présent en un revêtement de faible épaisseur sur la face destinée à venir au contact de la couche d'oxyde (MOx).

Préférentiellement, le polymère fluoré est un homopolymère de vinylidène difluorure ou un copolymère de vinylidène difluorure et au moins un autre monomère fluoré.

- 5 La couche de la composition présente avantageusement une épaisseur comprise entre 10 et 100 μm , avantageusement entre 15 et 90 μm , préférentiellement entre 20 et 80 μm .

Selon un premier mode de l'invention, au moins une couche de MOx est déposée directement sur la couche de la composition de polymère fluoré.

- 10 Selon un second mode de l'invention, au moins une couche de MOx est déposée sur une couche d'un polymère support (polymère-MOx) différent de la composition de polymère fluoré, de promoteur d'adhésion et de ZnO, ledit polymère support pouvant être un polymère fluoré ou un polyester tel le polyéthylène téréphtalate.

Selon ce second mode, la structure peut comprendre un empilement de n couches de (polymère-MOx) avec n allant de 2 à 10.

- 15 Il est précisé que ces deux modes sont combinables, c'est-à-dire qu'une couche de MOx peut être déposée sur la composition de polymère fluoré, de promoteur d'adhésion et de ZnO et sur une autre couche de polymère.

La structure selon l'invention peut comprendre en outre une couche de polymère transparent et rigide tel que le poly-méthacrylate de méthyle ou le polycarbonate.

- 20 La structure selon l'invention peut comprendre une couche contenant un polymère choisi parmi les polyoléfines.

Selon une possibilité offerte par l'invention, le promoteur d'adhésion est un polymère fonctionnalisé polaire, par exemple un Kynar ADX[®], présent dans la couche dans une proportion allant de 1% à 50% de la masse de ladite couche. Le Kynar ADX[®] est un polymère fluoré modifié obtenu par un greffage par irradiation d'un composé greffable sur un polymère fluoré. Des exemples d'un tel composant peuvent être trouvés notamment dans le document FR 2876626.

- 25 Avantageusement, la couche de composition comportant un polymère fluoré, un oxyde de zinc et un promoteur d'adhésion, comprend en outre un silane, par exemple un glycidyle époxy silane, présent dans la couche dans une proportion allant de 0,01% à 30 0,5% de la masse de ladite couche.

Selon l'invention la structure multicouche peut prendre la forme d'un film, c'est-à-dire que son épaisseur totale est de 10 à 1500µm.

Un autre aspect de l'invention est un panneau photovoltaïque dans lequel la face avant est constituée de la structure ou du film selon l'invention. L'invention porte également
5 sur l'utilisation de la structure ou du film selon l'invention pour la fabrication de la face avant dans un panneau photovoltaïque ou la protection de diodes électroluminescentes organiques.

Description des figures

10 L'invention et les avantages qu'elle procure seront mieux compris à la lumière de la description détaillée qui va suivre et de la figure 1 annexée dans laquelle :

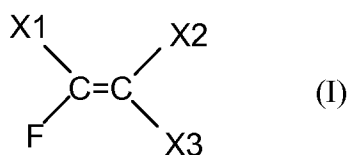
- la figure 1a présente une vue de coupe d'une première variante de structure selon l'invention ;
- la figure 1b présente une vue de coupe d'une seconde variante de structure selon
15 l'invention ;
- la figure 1c présente une vue de coupe d'une troisième variante de structure selon l'invention ;
- la figure 1d présente une vue de coupe d'une quatrième variante de structure selon l'invention.

20

Description détaillée de l'invention

Les recherches menées par la Demanderesse, visant à améliorer les films à base de polymères fluorés, transparents dans le domaine visible et opaques aux rayonnements UV, connus, l'ont conduite à la mise au point structure multicouche comprenant une
25 couche d'une composition comprenant un polymère fluoré et de l'oxyde de zinc de taille nanométrique comprenant un promoteur d'adhésion sur les oxydes inorganiques ainsi qu'au moins une couche d'oxyde de silicium ou d'oxyde d'aluminium.

Le polymère fluoré entrant dans la composition selon l'invention est préparé par
30 polymérisation d'un ou plusieurs monomère(s) de formule (I) :



dans laquelle :

- X₁ désigne H ou F ;
- X₂ et X₃ désignent H, F, Cl, un groupement alkylé fluoré de formule
5 C_nF_mH_p- ou un groupement alcoxy fluoré C_nF_mH_pO-, n étant un entier compris entre 1 et 10, m un entier compris entre 1 et (2n+1), p valant 2n+1-m.

Comme exemples de monomères, on peut citer l'hexafluoropropylène (HFP), le tétrafluoroéthylène (TFE), le fluorure de vinylidène (VDF, CH₂=CF₂), le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), les éthers vinyliques perfluoroalkyle tels que
10 CF₃-O-CF=CF₂, CF₃-CF₂-O-CF=CF₂ ou CF₃-CF₂CF₂-O-CF=CF₂, le 1-ydropentafluoropropène, le 2-hydro-pentafluoropropène, le dichlorodifluoroéthylène, le trifluoroéthylène (VF₃), le 1,1-dichlorofluoroéthylène et leurs mélanges, les dioléfinés contenant du fluor, par exemple les dioléfinés telles que l'éther perfluorodiallyle et le perfluoro-1,3-butadiène.

15 A titre d'exemples de polymères fluorés, on peut citer :

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

De préférence, le polymère fluoré est un homopolymère ou un copolymère de VDF.

Avantageusement, le comonomère fluoré copolymérisable avec le VDF est choisi par
30 exemple parmi le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF₃); le

chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-
5 diméthyl-1,3-dioxole) (PDD), et leur mélanges.

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

De préférence, le polymère fluoré est un homopolymère de VDF (PVDF) ou un copolymère de VDF comme VDF-HFP contenant au moins 50% en masse de VDF, avantageusement au moins 75% en masse de VDF et de préférence au moins 90% en masse de VDF. On peut citer par exemple plus particulièrement les homopolymères ou
15 copolymères de VDF contenant plus de 75% de VDF et le complément de HFP suivants : KYNAR[®] 710, KYNAR[®] 720, KYNAR[®] 740, KYNAR FLEX[®] 2850, KYNAR FLEX[®] 3120, commercialisés par la société ARKEMA.

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

L'oxyde de zinc entrant dans la composition selon l'invention a une fonction
25 d'opacifiant dans le domaine de l'UV (185 à 400 nm), et joue un rôle de filtre solaire de sorte qu'un film préparé à partir de la composition selon l'invention est un film opaque, principalement par diffusion/réflexion des rayons UV.

La taille des particules de la charge est comprise dans la gamme allant de 10 à 100 nm, par exemple 25 à 40 nm, de préférence de 30 à 35 nm. La teneur massique en charge
30 minérale dans la composition est inférieure à 1% en masse, par exemple de 0,1 à 0,95%, de préférence de 0,6 à 0,9%. Cette teneur ainsi que la faible taille des particules

assurent des bonnes propriétés de transparence dans le domaine visible (400 à 700 nm) pour un film fabriqué à partir de la composition selon l'invention.

La taille des particules peut être mesurée par exemple par spectroscopie par corrélation de photons selon la norme ISO 13321:1996. Avantageusement, dans la composition
5 selon l'invention, les particules de ZnO ont un traitement de surface, ce traitement pouvant rendre lesdites particules hydrophobes. Ceci a comme effet de prévenir la dégradation des polymères fluorés, notamment du PVDF, au cours des étapes de compoundage et de transformation. Elles peuvent être enrobées par un revêtement hydrophobe.

10 Selon un mode de réalisation, les particules de ZnO sont enrobées de silane ou de composés à base de silane. Un exemple de ce type est constitué par la poudre de ZnO commercialisée sous le nom de Zano[®] 20 Plus par la société UMICORE.

La composition de polymère fluoré peut être préparée par un procédé comprenant une étape d'incorporation par voie fondue de ladite charge nanométrique directement dans
15 le polymère fluoré. Ce mode de préparation assure une bonne dispersion des particules nanométriques de ZnO pour conférer à la structure qui est fabriquée à partir de ladite composition une bonne opacité aux UV, tout en conservant une bonne transparence dans le visible. Lors de l'opération en voie fondue, on incorpore entre 1% et 50% de Kynar ADX[®] (résine fluoropolymère) en masse par rapport à la couche à former et
20 éventuellement jusqu'à 0,5% de silane (en masse par rapport à la masse de la couche), dont un exemple est le glycidyle époxy silane.

La couche de la composition de polymère fluoré incluse dans la structure selon l'invention peut être sous forme de film.

Ce film est opaque aux rayonnements UV et transparent dans le domaine visible tout en
25 gardant de très bonnes propriétés de stabilité dimensionnelle aux températures utilisées pour la fabrication d'une face avant ou d'une face arrière et par la suite d'un panneau photovoltaïque. Par ailleurs, le film de la couche de la composition de polymère fluoré présente une stabilité à long terme.

Le film de la couche de la composition de polymère fluoré est fabriqué, selon un
30 premier mode de réalisation, par extrusion soufflage de gaine (« blown film ») à une température allant de 240 à 260°C. Cette technique consiste à coextruder, généralement de bas en haut, un polymère thermoplastique à travers une filière annulaire. L'extrudat

est simultanément tiré longitudinalement par un dispositif de tirage, habituellement en rouleaux, et gonflé par un volume d'air constant emprisonné entre la filière, le système de tirage et la paroi de la gaine. La gaine gonflée est refroidie généralement par un anneau de soufflage d'air en sortie de la filière.

- 5 Que ce soit par extrusion ou par soufflage de gaine, la couche fluorée contenant les particules de ZnO peut être monocouche ou bicouche. Dans ce dernier cas, une des couches contient le ou les promoteur(s) d'adhésion.

Avantageusement, la faible taille des particules de charge inorganique présente dans la composition utilisée pour la fabrication du film, ainsi que la nature de ces charges
10 rendent possible l'obtention du film par la technique d'extrusion-soufflage à des températures de 240-260°C sans entraîner de dégradation du polymère fluoré présent dans ladite composition. Ceci permet de garder intactes les propriétés particulières de ce polymère, à savoir sa très bonne résistance aux intempéries, au rayonnement UV et à l'oxygène.

- 15 Selon un autre mode de réalisation, ce film est fabriqué en suivant les étapes ci-après :

- mélanger sur calandre du ZnO nanométrique dans le polymère fluoré fondu avec le promoteur d'adhésion, à une température allant de 220 à 260°C, de préférence à 240°C ;
- presser à chaud (à une température de 220 à 230°C) ce mélange pour obtenir
20 d'abord un film plus épais (par exemple, de 150 µm d'épaisseur), puis represser celui-ci en films plus fins d'épaisseur variable, par exemple allant de 20 et 80 µm.

La structure selon l'invention comprend en outre une couche de MO_x. M est choisi parmi l'aluminium et le silicium. Avantageusement, x est compris entre 1 et 2, par
25 exemple entre 1,3 et 1,7.

Ce dépôt peut être réalisé par dépôt physique par phase vapeur (« Physical Vapor Deposition » PVD) ou par dépôt chimique par phase vapeur (« Chemical Vapor Deposition » CVD). Le dépôt peut également être hybride chimique-physique.

Comme dépôt physique en phase vapeur, on peut citer la pulvérisation cathodique
30 (« sputtering »). Elle est généralement réalisée sous vide, par exemple à une pression de quelques dixièmes de torrs ou quelques torrs.

Le dépôt chimique en phase vapeur peut être réalisé à pression atmosphérique, sous vide ou sous ultra-vide, assisté plasma, pour être compatible avec les stabilités thermiques des polymères. Le réactif permettant la formation de la couche de MO_x peut être sous forme liquide ou sous forme d'aérosol. Le dépôt chimique peut être assisté par
5 laser, rayonnement ultraviolet, par plasma tels que les techniques Microwave Plasma CVD ou Plasma Enhanced CVD (PECVD). Préférentiellement, le dépôt est réalisé par PECVD.

Pour la PVD, on peut utiliser des précurseurs à base de SiO_2 et/ou Si.

Pour la CVD, on utilise des réactifs tels que le SiH_4 ou l'hexaméthylidisiloxane
10 (particulièrement pour la PECVD).

Ces techniques de dépôt sont connus de l'homme du métier, qui peut se référer par exemple à l'ouvrage de référence suivant "Reactive Sputtering Deposition" de Depla, D. et Mahieu, S., 2008, Springer ou encore " Handbook of Plasma Processing Technology "
15 de Rosnagel, S.M., Cuomo, J.J. et Westwood, 1990, William Andrew Publishing/Noyes.

Comme montré dans la Figure 1a, la couche d'oxyde MO_x 12 peut être déposée directement sur la couche de la composition de polymère fluoré 11 selon une première variante de l'invention.

20 Selon une seconde variante de l'invention, la couche d'oxyde MO_x peut être déposée sur une couche d'un autre polymère. Les différentes couches peuvent être associées à l'aide d'adhésifs, par exemple de type acrylique ou uréthane.

Par exemple, la Figure 1b décrit une variante de structure de l'invention dans laquelle la couche de la composition de polymère fluoré 21 est laminée à l'aide d'un adhésif (non
25 montré) à un film multicouche 22 constitué d'un premier film polymère 221 sur lequel est déposé la couche de MO_x 222, un adhésif 223 permettant d'adhérer un second film polymère 224.

Dans le cas où le dépôt est réalisé sur une couche d'un autre polymère différente de la composition de polymère fluoré, le dépôt peut être réalisé sur une autre couche d'un
30 polymère transparent pour former un polymère- MO_x , par exemple un des polymères fluorés déjà listés ou un polyester tel qu'un polyéthylène téréphtalate. Dans le cas où il s'agit d'un polymère fluoré, il s'agit préférentiellement d'ETFE ou de PVDF.

Préférentiellement le polymère est un polyester. Préférentiellement, la couche du polymère transparent va de 5 à 20 μ m.

On peut réaliser cet assemblage par lamination.

Avantageusement, la structure comprend un empilement de n couches de polymère-MOx, n étant allant de 2 à 10. Par exemple, la structure de la Figure 1c décrit une variante de structure de l'invention ou n est égal à 2 dans laquelle une couche d'oxyde MOx 32 est déposée directement sur la couche de la composition de polymère fluoré 31 et est laminée à l'aide d'un adhésif (non montré) à un film multicouche 33 constitué d'un premier film polymère 331 sur lequel est déposé une couche de MOx 332, un adhésif 333 permettant de faire adhérer un second film polymère 334 sur lequel est également déposé une autre couche de MOx 335, un adhésif 336 permettant de faire adhérer un troisième film polymère 337.

Par exemple, des films de PET-SiOx sont commercialisés par la société ALCAN.

La structure peut comprendre en outre une couche de polymère rigide et transparent tel que le polycarbonate ou le poly-méthacrylate de méthyle afin d'améliorer la résistance mécanique de la structure. Avec cette couche de polymère rigide et transparent, la structure peut être utilisée pour fabriquer des panneaux rigides. Préférentiellement, l'épaisseur de la couche de polymère rigide va de 500 à 4000 μ m.

La structure peut également comprendre une couche de polymère susceptible d'encapsuler des cellules photovoltaïques ou des diodes électroluminescentes organiques. Ce polymère peut être par exemple une polyoléfine telle que les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle ou la polyoléfine greffée par un polyamide décrite dans la demande FR2930556, à savoir une couche comportant un polymère greffé polyamide, ce polymère greffé polyamide comprenant un tronc en polyoléfine contenant un reste d'au moins un monomère insaturé (X) et au moins un greffon en polyamide dans lequel :

- le greffon en polyamide est attaché au tronc en polyoléfine par le reste du monomère insaturé (X) comprenant une fonction capable de réagir par une réaction de condensation avec un polyamide ayant au moins une extrémité amine et/ou au moins une extrémité acide carboxylique,
- le reste du monomère insaturé (X) est fixé sur le tronc par greffage ou copolymérisation,

ledit polymère greffé polyamide comprenant :

- de 50 à 95 % en masse du tronc en polyoléfine comprenant le monomère insaturé (X),
- de 5 à 50 % en masse de greffons en polyamide,

et la température d'écoulement de ce polymère greffé polyamide étant supérieure ou égale à 75°C, cette température d'écoulement étant définie comme la température la plus élevée parmi les températures de fusion T_f et les températures de transition vitreuse T_g du greffon polyamide et du tronc polyoléfine, ladite couche contenant moins de 20% en masse de résine tackifiante par rapport à la masse totale de la couche. De façon avantageuse, la couche comportant le polymère greffé polyamide est située adjacente à la susdite couche d'oxyde (MOx) de sorte que cette dernière se trouve entre la couche d'une composition comprenant un polymère fluoré, un oxyde de zinc (ZnO) et le promoteur d'adhésion et la couche comportant le polymère greffé polyamide.

Il peut comprendre en outre des agents de couplage et/ou des peroxydes organiques. L'épaisseur de cette couche de polymère varie préférentiellement de 20 à 700µm, par exemple de 50 à 500 µm. Un avantage de cette structure est qu'elle peut être directement laminée sur des cellules photovoltaïques ou des diodes électroluminescentes. Ceci est particulièrement avantageux pour les fabricants de diodes électroluminescentes ou de panneaux photovoltaïques : en effet, il est classiquement nécessaire d'ajouter une première couche d'encapsulant puis une couche protectrice. Avec cette structure particulière, on peut simplifier les procédés de fabrication. Un avantage de cette structure est qu'elle peut être directement laminée sur des cellules photovoltaïques ou des diodes électroluminescentes.

Par exemple, la structure de la Figure 1d décrit une variante de structure dans laquelle la couche d'oxyde MOx 42 est déposée directement sur un film de la composition de polymère fluoré 41, ce film étant laminé à l'aide d'un adhésif (non représenté) sur une face d'une couche de polymère rigide et transparent 43 et une couche de polymère encapsulant 44 étant appliqué sur l'autre face du polymère rigide.

La structure selon l'invention peut prendre la forme d'un film, c'est-à-dire présenter une épaisseur totale allant de 10 à 1500 µm.

La structure ou le film selon l'invention peut être utilisé en tant que protection en face avant de panneaux photovoltaïques. Préférentiellement, la composition de polymère fluoré, de promoteur d'adhésion et de ZnO de la structure est en contact avec l'environnement extérieur. Les cellules photovoltaïques du panneau peuvent être
5 fabriqués à partir de capteurs de tout type comme par exemple les capteurs dits « classiques » à base de silicium dopé, monocristallin ou polycristallin ; les capteurs en couche mince formées par exemple de silicium amorphe, de tellure de cadmium, de disilénium de cuivre-indium ou de matériaux organiques peuvent également être utilisés.

10 Le panneau peut également comprendre des couches de polymère encapsulant et une face arrière de protection.

Pour assembler les différentes couches et former le panneau, on peut utiliser tous les types de techniques de pressage comme par exemple le pressage à chaud, le pressage sous vide ou la lamination, en particulier la lamination à chaud. Les conditions de
15 fabrication seront aisément déterminées par l'homme du métier.

La structure peut également être utilisée pour la protection de diodes électroluminescentes organiques.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture des
20 exemples de réalisation suivants.

SERIE-1 : Fabrication de films

Un mélange-maître à 7,5% de « ZnO nanométrique avec traitement de surface » (Zano20Plus) dans du Kynar 1000HD a été réalisé sur une extrudeuse bi-vis co-rotative (diamètre 27mm, L./D=44) dans les conditions suivantes : alimentation de la charge en zone fondue, température de consigne de 230°C, vitesse de vis de 250 tour/min, débit de 20kg/h. On obtient un jonc blanc et lisse qui est ensuite granulé. Les granulés peuvent présenter une bulle de retrait au centre mais sont exempts de fines bulles de dégradation. Ce mélange-maître est ensuite incorporé dans du Kynar 1000HD ou Kynarflex 3120-50 par mélange à sec de granulés, pour donner respectivement les mélanges S2-A (dans Kynar 1000HD) et S2-B à S2-F (dans Kynarflex 3120-50). Le taux d'incorporation du mélange-maître définit le taux de ZnO nanométrique dans le mélange final tel qu'indiqué dans le tableau ci-dessous.

On réalise dans des conditions voisines sur le même équipement un mélange de Kynar ADX[®] et de 0,25% de glycidyle époxy silane. Le Kynar ADX[®] est un polyfluorure de vinylidène difluoride (PVDF) comprenant des fonctions polaires de type anhydride maléique (5000 ppm).

Ces mélanges de granulés sont alors extrudés sur une extrudeuse monovis de film en soufflage de gaine (diamètre vis 30 mm, L./D=25, diamètre filière 50mm, entrefer 1,2 mm) dans les conditions suivantes : température 250°C, vitesse de tirage 5,4 m/min, BUR 2,55.

On obtient un film présentant un aspect transparent.

Un dépôt de SiOx sur le film obtenu est ensuite réalisé par PECVD en utilisant l'hexaméthylsiloxane sur le côté promoteur d'adhésion. Ce film traité par SiOx présente des propriétés barrière améliorées par rapport au film sans dépôt.

25

SERIE-2 : Mesure de l'absorbance UV et de la transparence au visible

Les films obtenus ont une épaisseur proche de 50µm et sont analysés en termes d'absorbance et transmittance. L'absorbance et la transmittance de ces films sont mesurées sur un spectrophotomètre CARY 300 de VARIAN muni d'une sphère d'intégration (avec un angle de 8°): Le porte-film est installé à l'entrée de la sphère et le Spectralon est mis sur le porte échantillon réflectance. La ligne de base est enregistrée avec le porte-film vide. Les spectres UV des films sont obtenus avec les paramètres suivants :

- module spectres
 - gamme : 200-800 nm
 - vitesse : 12 nm/min
 - changement de lampe : 350 nm
- 5
- mode : Transmittance
 - SBW : 2.0 nm

Il a été choisi de comparer les valeurs d'Absorbance à 340 nm (longueur d'onde correspondant à un minimum d'absorbance dans la zone UV pour les mélanges avec ZnO nanométrique). La valeur d'absorbance mesurée a été ramenée à une épaisseur théorique de film de 50µm par une règle de 3 sur l'épaisseur, afin de faciliter les comparaisons et puisque l'absorbance varie de façon linéaire avec l'épaisseur.

La comparaison de la Transmittance est faite à 450 nm pour tous les mélanges.

Les résultats sont reportés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Exemples	% ZnO	Matrice kynar	Présence SiO _x	Abs(340nm) – SERIE2	%T(450nm) – SERIE2
S2-A	1	1000HD	non	1,34	72,2
S2-B	1	3120-50	non	1,46	77,4
S2-C	0,9	3120-50	non	1,1	84
S2-D	0,8	3120-50	non	1,01	85
S2-E	0,7	3120-50	non	0,88	84
S2-F	0,6	3120-50	non	0,72	87,5
S2-G	0,6	3120-50	oui	0,77	85,5

REVENDICATIONS

1. Structure multicouche comprenant :
 - une couche d'une composition comprenant un polymère fluoré et d'un oxyde de zinc (ZnO), ledit ZnO étant présent dans ladite composition sous forme de particules dans une proportion massique inférieure à 1%, lesdites particules de ZnO ayant une taille allant de 10 à 100 nm ainsi qu'un promoteur d'adhésion présent dans la masse et/ou en surface de ladite couche ;
 - au moins une couche d'oxyde (MOx) choisi parmi l'oxyde de silicium et l'oxyde d'aluminium ayant une épaisseur de 20 à 200nm.
2. Structure selon la revendication 1 dans laquelle la proportion massique en ZnO est de 0,1 à 0,95%, de préférence de 0,6 à 0,9%.
3. Structure selon l'une des revendications précédentes dans laquelle la taille des particules de ZnO est de 25 à 40 nm, de préférence de 30 à 35 nm.
4. Structure selon l'une des revendications précédentes dans laquelle les particules de ZnO ont un traitement de surface, par exemple sont enrobées de silane.
5. Structure selon l'une des revendications précédentes dans laquelle la composition est exempte de polymères acryliques.
6. Structure selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le polymère fluoré est un homopolymère de vinylidène difluorure ou un copolymère de vinylidène difluorure et au moins un autre monomère fluoré.
7. Structure selon l'une des revendications précédentes contenant du PVDF et du ZnO, les particules de ZnO ayant une taille allant de 30 à 35 nm et la teneur massique de la charge étant de 0,5 à 6%.
8. Structure selon l'une des revendications précédentes dans laquelle la couche de la composition présente une épaisseur comprise entre 10 et 100 μm , avantageusement entre 15 et 90 μm , préférentiellement entre 20 et 80 μm .
9. Structure selon l'une des revendications précédentes dans laquelle la couche de MOx a une épaisseur allant de 70 à 110nm.

10. Structure selon l'une des revendications précédentes dans laquelle au moins une couche de MOx est déposée directement sur la couche de la composition de polymère fluoré.
- 5 11. Structure selon l'une des revendications précédentes comprenant une couche de MOx déposée sur une couche d'un polymère support (polymère-MOx) différent de la composition de polymère fluoré et de ZnO, ledit polymère support pouvant être un polymère fluoré ou un polyester tel le polyéthylène téréphtalate.
12. Structure selon la revendication précédente caractérisée en ce qu'elle comprend un empilement de n couches de (polymère-MOx) avec n allant de 2 à 10.
- 10 13. Structure selon l'une des revendications précédentes comprenant en outre une couche de polymère transparent et rigide tel que le poly-méthacrylate de méthyle ou le polycarbonate.
14. Structure selon l'une des revendications précédentes comprenant en outre une couche contenant un polymère choisi parmi les polyoléfines.
- 15 15. Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le promoteur d'adhésion est un polymère fonctionnalisé polaire, par exemple un Kynar ADX, présent dans la couche dans une proportion allant de 1% à 50% de la masse de ladite couche.
- 20 16. Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la susdite couche de composition comportant un polymère fluoré, un oxyde de zinc et un promoteur d'adhésion, comprend en outre un silane, par exemple un glycidyle époxy silane, présent dans la couche dans une proportion allant de 0,01% à 0,5% de la masse de ladite couche.
- 25 17. Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une couche comportant un polymère greffé polyamide, ce polymère greffé polyamide comprenant un tronc en polyoléfine contenant un reste d'au moins un monomère insaturé (X) et au moins un greffon en polyamide dans lequel :
 - le greffon en polyamide est attaché au tronc en polyoléfine par le reste du
- 30 monomère insaturé (X) comprenant une fonction capable de réagir par une réaction de condensation avec un polyamide ayant au moins une extrémité amine et/ou au moins une extrémité acide carboxylique,

- le reste du monomère insaturé (X) est fixé sur le tronc par greffage ou copolymérisation,

ledit polymère greffé polyamide comprenant :

- de 50 à 95 % en masse du tronc en polyoléfine comprenant le monomère insaturé (X),

- de 5 à 50 % en masse de greffons en polyamide,

et la température d'écoulement de ce polymère greffé polyamide étant supérieure ou égale à 75°C, cette température d'écoulement étant définie comme la température la plus élevée parmi les températures de fusion T_f et les

températures de transition vitreuse T_g du greffon polyamide et du tronc polyoléfine, ladite couche contenant moins de 20% en masse de résine tackifiante par rapport à la masse totale de la couche. 18. Structure selon la

revendication 15, caractérisée en ce que la couche comportant le polymère greffé polyamide est située adjacente à la susdite couche d'oxyde (MOx) de sorte que

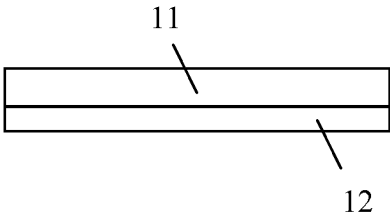
cette dernière se trouve entre la susdite couche d'une composition comprenant un polymère fluoré, un oxyde de zinc (ZnO) et un promoteur d'adhésion et la couche comportant le polymère greffé polyamide. 19. Film comprenant la

structure selon l'une des revendications précédentes et dont l'épaisseur totale du film est de 10 à 1500µm. 20. Panneau photovoltaïque dans lequel la face avant est

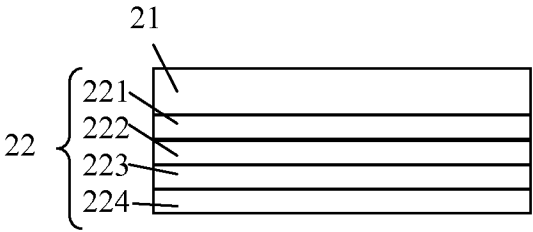
constituée de la structure selon l'une des revendications 1 à 18 ou du film selon la revendication 19. 21. Utilisation de la structure selon l'une des revendications

1 à 18 ou du film selon la revendication 19 pour la protection en face avant dans un panneau photovoltaïque ou la protection de diodes électroluminescentes organiques.

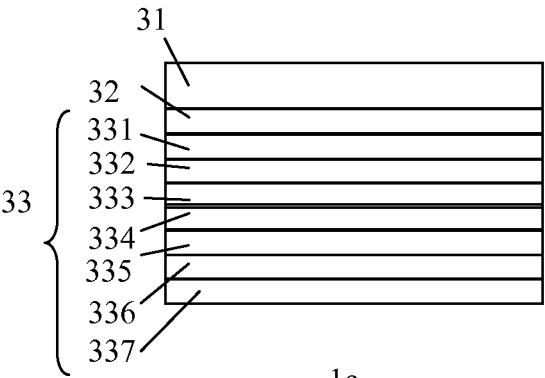
Fig. 1



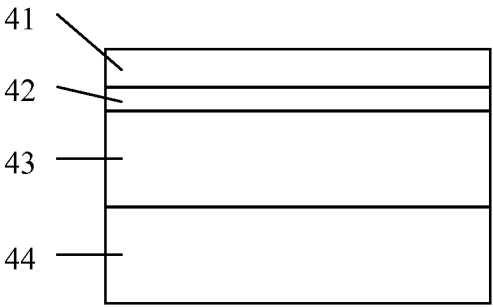
1a



1b



1c



1d

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/050026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/52 H01L51/44 H01L31/048
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)
H01L

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2007/295390 A1 (SHEATS JAMES R [US] ET AL) 27 December 2007 (2007-12-27) paragraph [0129] - paragraph [0134]; figure 14	1-21
Y	WO 2009/142259 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]; OZAKI HIDENORI [JP]; KAWASAKI KENJI [JP]; HIGUCHI) 26 November 2009 (2009-11-26) paragraph [0097]; table 1	1-21
Y	US 2009/155570 A1 (BONNET ANTHONY [FR] ET AL) 18 June 2009 (2009-06-18) paragraphs [0032], [0034], [0036], [0124], [0127], [0128], [0130], [0135]; example 4	1-21
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 2011

Date of mailing of the international search report

13/05/2011

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

Fratiloiu, Silvia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/050026

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2005 021087 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 9 November 2006 (2006-11-09) paragraphs [0021], [0025], [0032]; table 1 -----	1-21
Y	FR 2 930 556 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 30 October 2009 (2009-10-30) claims 1,25,26 -----	17-21
A	US 2004/079950 A1 (TAKAYAMA TORU [JP] ET AL) 29 April 2004 (2004-04-29) claims 3,6 -----	1-19,21
A	US 2009/079328 A1 (FEDOROVSKAYA ELENA A [US] ET AL) 26 March 2009 (2009-03-26) claims 1,3,7 -----	1-19,21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/050026

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007295390	A1	27-12-2007	NONE
WO 2009142259	A1	26-11-2009	CN 102027050 A 20-04-2011 EP 2284213 A1 16-02-2011 US 2011073167 A1 31-03-2011
US 2009155570	A1	18-06-2009	CN 101044216 A 26-09-2007 EP 1844118 A2 17-10-2007 WO 2006042764 A2 27-04-2006 FR 2876626 A1 21-04-2006
DE 102005021087	A1	09-11-2006	NONE
FR 2930556	A1	30-10-2009	EP 2285869 A1 23-02-2011 WO 2009138679 A1 19-11-2009 KR 20110008287 A 26-01-2011 US 2011091707 A1 21-04-2011
US 2004079950	A1	29-04-2004	CN 1492722 A 28-04-2004 JP 2004119015 A 15-04-2004
US 2009079328	A1	26-03-2009	WO 2009042154 A1 02-04-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/050026

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01L51/52 H01L51/44 H01L31/048 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2007/295390 A1 (SHEATS JAMES R [US] ET AL) 27 décembre 2007 (2007-12-27) alinéa [0129] - alinéa [0134]; figure 14 -----	1-21
Y	WO 2009/142259 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]; OZAKI HIDENORI [JP]; KAWASAKI KENJI [JP]; HIGUCHI) 26 novembre 2009 (2009-11-26) alinéa [0097]; tableau 1 -----	1-21
Y	US 2009/155570 A1 (BONNET ANTHONY [FR] ET AL) 18 juin 2009 (2009-06-18) alinéas [0032], [0034], [0036], [0124], [0127], [0128], [0130], [0135]; exemple 4 ----- -/-	1-21
☒ 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 2 mai 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/05/2011
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 Fratiloiu, Silvia

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 10 2005 021087 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 9 novembre 2006 (2006-11-09) alinéas [0021], [0025], [0032]; tableau 1 -----	1-21
Y	FR 2 930 556 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 30 octobre 2009 (2009-10-30) revendications 1,25,26 -----	17-21
A	US 2004/079950 A1 (TAKAYAMA TORU [JP] ET AL) 29 avril 2004 (2004-04-29) revendications 3,6 -----	1-19,21
A	US 2009/079328 A1 (FEDOROVSKAYA ELENA A [US] ET AL) 26 mars 2009 (2009-03-26) revendications 1,3,7 -----	1-19,21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/050026

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007295390	A1	27-12-2007	AUCUN	
WO 2009142259	A1	26-11-2009	CN 102027050 A	20-04-2011
			EP 2284213 A1	16-02-2011
			US 2011073167 A1	31-03-2011
US 2009155570	A1	18-06-2009	CN 101044216 A	26-09-2007
			EP 1844118 A2	17-10-2007
			WO 2006042764 A2	27-04-2006
			FR 2876626 A1	21-04-2006
DE 102005021087	A1	09-11-2006	AUCUN	
FR 2930556	A1	30-10-2009	EP 2285869 A1	23-02-2011
			WO 2009138679 A1	19-11-2009
			KR 20110008287 A	26-01-2011
			US 2011091707 A1	21-04-2011
US 2004079950	A1	29-04-2004	CN 1492722 A	28-04-2004
			JP 2004119015 A	15-04-2004
US 2009079328	A1	26-03-2009	WO 2009042154 A1	02-04-2009

专利名称(译)	由氟化聚合物和无机氧化物制成的防潮膜，用于光伏用途		
公开(公告)号	EP2524405A1	公开(公告)日	2012-11-21
申请号	EP2011704263	申请日	2011-01-07
[标]申请(专利权)人(译)	阿克马法国公司		
申请(专利权)人(译)	法国阿科玛		
当前申请(专利权)人(译)	法国阿科玛		
[标]发明人	PLEE DOMINIQUE JOUSSET DOMINIQUE BEAUME FRANCOIS BONNET ANTHONY		
发明人	PLEE, DOMINIQUE JOUSSET, DOMINIQUE BEAUME, FRANÇOIS BONNET, ANTHONY		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/44 H01L31/048		
CPC分类号	H01L51/448 H01L31/0481 H01L51/5253 Y02E10/549 Y10T428/24975 Y10T428/256		
优先权	2010050227 2010-01-14 FR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种多层结构，其包括：包含氟化聚合物和氧化锌 (ZnO) 的组合物层，所述ZnO以重量比例小于1%的颗粒形式存在于所述组合物中，所述具有10-100nm尺寸的ZnO颗粒和存在于所述层的主体和/或表面中的粘合促进剂;和至少一个选自氧化硅和氧化铝的厚度在20和200nm之间的氧化物层 (MOx)。所述结构具有优异的在可见光范围内的透明性，优异的对UV射线的不透明性，以及良好的机械性能和耐老化性，同时具有优异的防潮性。因此，所述结构可有利地用于光伏面板的前表面或用于保护有机发光二极管。