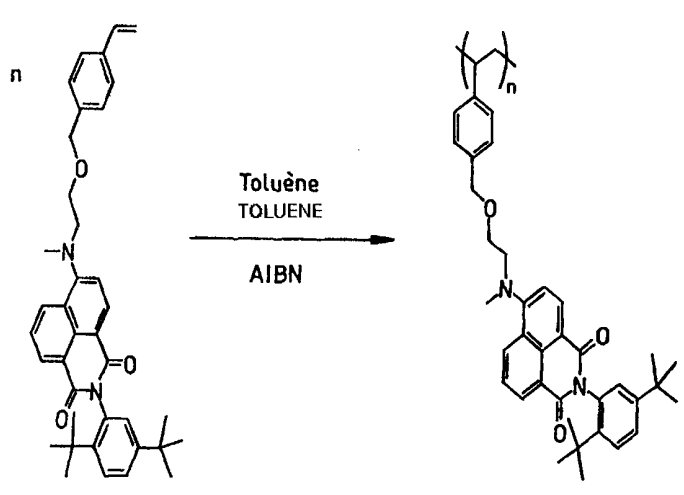




DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08F 246/00, C09K 11/06, C08F 12/26	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/02936 (43) Date de publication internationale: 20 janvier 2000 (20.01.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01600 (22) Date de dépôt international: 2 juillet 1999 (02.07.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/08926 10 juillet 1998 (10.07.98) FR (71) Déposant: THOMSON-CSF [FR/FR]; 173, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs: LE BARNY, Pierre; Thomson-CSF Propriété Intellectuelle, Dépt. Brevets, 13, avenue du Président Salvador Allende, F-94117 Arcueil Cedex (FR). FA-COETTI, Hugues; Thomson-CSF Propriété Intellectuelle, Dépt. Brevets, 13, avenue du Président Salvador Allende, F-94117 Arcueil Cedex (FR). VERGNOLLE, Marie; Thomson-CSF Propriété Intellectuelle, Dépt. Brevets, 13, avenue du Président Salvador Allende, F-94117 Arcueil Cedex (FR). (74) Représentant commun: THOMSON-CSF PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE; Dépt. Brevets, 13, avenue du Président Salvador Allende, F-94117 Arcueil Cedex (FR).		(81) Etats désignés: JP, KR, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: COPOLYMERS DERIVED FROM N-(2,5 DITERTBUTYLPHENYL NAPHTHALAMIDE) EMITTING IN GREEN, MATERIAL COMPRISING SAID COPOLYMER AND ELECTROLUMINESCENT DIODE COMPRISING SAID ELECTROLUMINESCENT (54) Titre: COPOLYMERES DERIVES DU N-(2,5 DI TERTBUTYL PHENYL NAPHTALIMIDE) EMETTANT DANS LE VERT, MATERIAU COMPRENANT CE COPOLYMER ET DIODE ELECTROLUMINESCENTE COMPRENANT LE MATERIAU ELECTROLUMINESCENT  The reaction scheme shows the polymerization of a monomer with a naphthalene core, a 2,5-di-tert-butylphenyl group, and a 2-(4-vinylphenoxy)ethylcarbamate side chain. The reaction is carried out in toluene (Toluène / TOLUENE) using AIBN as an initiator. The product is a copolymer where the monomer units are linked by the naphthalene and carbamate groups, with the vinyl group having been converted to a polymer backbone. (57) Abstract The invention concerns a novel type of copolymer emitting in green derived from N-(2,5 di tertbutyl phenyl naphthalamide). Said materials are particularly useful for making electroluminescent diodes owing to the chromophoric groups of the phenyl-tBu type which increases the efficiency of photoluminescence.		

(57) Abrégé

L'invention concerne un nouveau type de copolymères émettant dans le vert dérivés du N-(2,5 Di tertbutyl phényl naphtalimide). Ces matériaux sont particulièrement intéressants pour élaborer des diodes électroluminescentes en raison de groupements chromophores de type phényl-tBu qui augmentent le rendement de photoluminescence.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COPOLYMERES DERIVES DU N-(2,5 DI TERTBUTYL PHENYL
NAPHTALIMIDE) EMETTANT DANS LE VERT, MATERIAU
COMPRENANT CE COPOLYMERE ET DIODE ELECTROLUMINESCENTE
COMPRENANT LE MATERIAU ELECTROLUMINESCENT**

L'invention concerne des matériaux électroluminescents comprenant des polymères électroluminescents pouvant notamment être utilisés en visualisation.

Actuellement, le marché des écrans de visualisation est dominé par les tubes cathodiques. Mais ceux-ci, malgré leurs nombreux avantages, souffrent d'un certain nombre de limitations comme leur encombrement, leur poids et la difficulté d'obtenir des écrans courbes de forme complexe et de grande dimension.

L'électroluminescence basée sur l'utilisation de polymères apparaît aujourd'hui comme étant la technologie susceptible de pallier les insuffisances des tubes cathodiques. En effet :

- le principe même de fonctionnement des écrans électroluminescents requiert l'emploi du matériau en film très mince ($< 1 \mu\text{m}$) et donc conduit à des afficheurs plats et légers ;

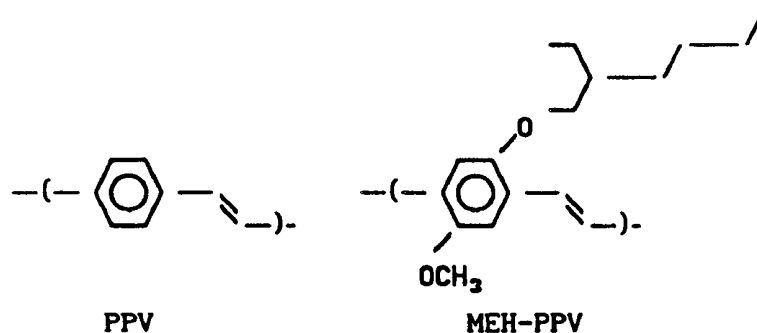
- le dépôt d'une polymère électroluminescent par centrifugation présente les avantages d'être peu coûteux, de conduire à des écrans courbes (lorsque substrat souple est utilisé) et d'accéder à des écrans de grandes dimensions ;

- enfin, le polymère est susceptible d'être gravé, ce qui ouvre de nombreuses perspectives dans la réalisation d'écrans complexes.

Par ailleurs, comparés aux écrans à cristaux liquides, les écrans électroluminescents offrent un meilleur angle de vue, une mise en oeuvre plus simple (pas de couche d'alignement) et ne requièrent pas de rétroéclairage.

Les polymères conjugués comme le PPV et le MEH-PPV sont les plus étudiés.

5



10

Ces polymères émettent respectivement dans le jaune-vert et dans l'orange avec un bon rendement quantique et une durée de vie de plusieurs milliers d'heures. Mais ils posent plusieurs problèmes :

15

- le PPV est insoluble, ce qui impose de passer par un précurseur soluble pour déposer un film mince et de pyrolyser le film à une température comprise entre 200 et 280°C sous vide pour obtenir une couche mince de PPV ;

20

- le MEH-PPV est difficilement soluble dans les solvants organiques usuels et conduit à la formation de gels ce qui complique sa mise en oeuvre ;

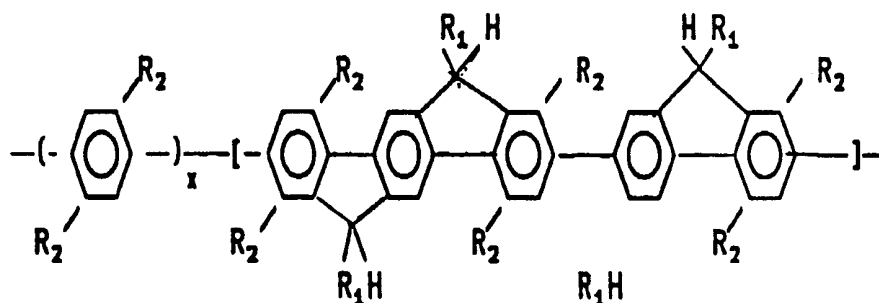
- le PPV et le MEH-PPV en film mince subissent une photooxydation rapide lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène de l'air en présence de lumière naturelle, ce qui alourdit leur future industrialisation ;

- aucune modification chimique simple du PPV permet de conduire à un matériau émettant dans le bleu ou le rouge.

25

L'émission dans le bleu est obtenue en utilisant des polymères (1) en échelle du type :

30



(1) J. HUBERT, K. MÜLLEN, J. SALBECK, H. SCHENK, Y. SCHERF, T. STEHLIN and R. STERN Acta. Polym. 45 244 (1994)

(2) F. CACIALLI, X-C LI, R.H. FRIEND, S.C. MORATTI, A.B. HOLMES,
5 Synthetic Metals 75 161-168 (1995)

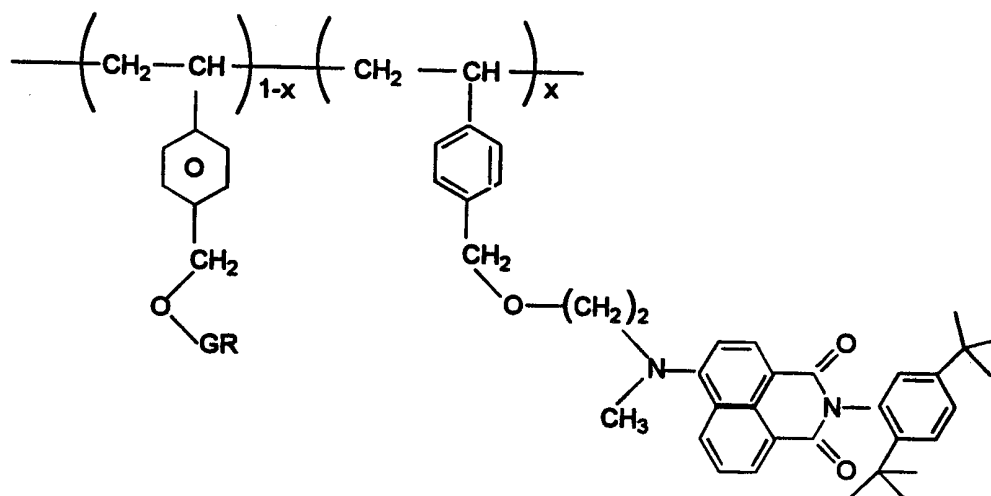
mais leur synthèse est longue et délicate.

Enfin il n'existe pas de polymère émettant de manière efficace dans le rouge.

Par ailleurs, tous les polymères conjugués selon la chaîne
10 principale présentent l'inconvénient d'avoir leur longueur d'onde d'émission liée au degré de polymérisation et aux « accidents » qui peuvent survenir dans l'enchaînement des unités monomères. C'est la raison pour laquelle la demanderesse a déjà proposé d'introduire l'entité émettrice dans la chaîne latérale des polymères (demande de brevet 2 736 061) ce qui a pour
15 avantage d'une part d'élargir le choix de l'entité émettrice et donc d'accéder à toutes les longueurs d'onde du visible et d'autre part d'avoir un matériau dont la longueur d'onde d'émission est indépendante du degré de polymérisation du polymère.

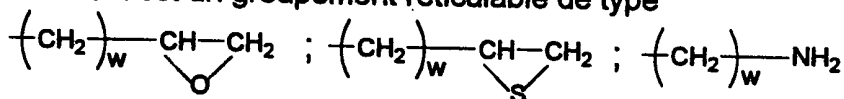
Il s'agit de matériaux comprenant des polymères dérivés des
20 polyacrylates et polyméthacrylate. Mais il a été prouvé expérimentalement (2) que les groupes méthacrylates ne sont pas très stables lorsqu'ils sont soumis à des courants et des champs électriques importants.

Dans ce contexte, l'invention a pour objet une nouvelle famille de copolymères électroluminescents à chaînes latérales conçus pour être
25 stables dans le temps et performants au niveau des propriétés d'électroluminescence. Ces copolymères répondent à la formule chimique suivante :

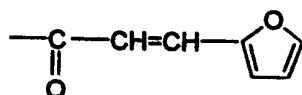
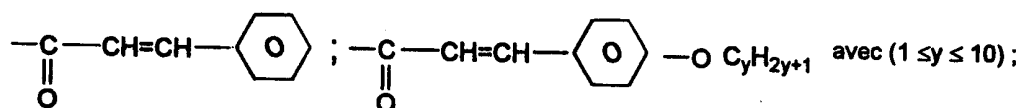


avec $0 < x \leq 1$

GR est un groupement réticulable de type



avec $2 \leq w \leq 10$



L'intérêt de ce type de copolymères est multiple :

En effet, le groupement phényl-tBu bloque la molécule dans une certaine configuration et génère un encombrement dans l'espace. Ceci évite alors une trop grande proximité des chromophores entre eux et augmente le rendement de photoluminescence.

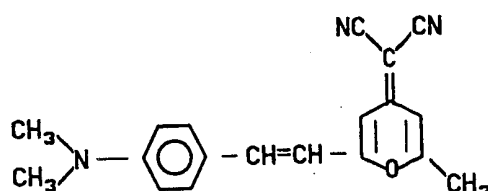
Contrairement à d'autres polymères voisins, ceux-ci sont solubles dans le toluène. La réalisation de diodes bicouches est alors facilitée. En effet, le solvant du polymère ne solubiliserait pas la couche de polymère donneur de trous comme le polyvinylcarbazole (PVK).

L'invention a aussi pour objet un matériau comprenant un copolymère de l'invention et des molécules dont le spectre d'absorption

recouvre au moins partiellement le spectre d'électroluminescence du copolymère électroluminescent et dont le spectre d'émission est situé dans des longueurs d'ondes supérieures audit spectre d'électroluminescence.

Ces molécules peuvent être de type :

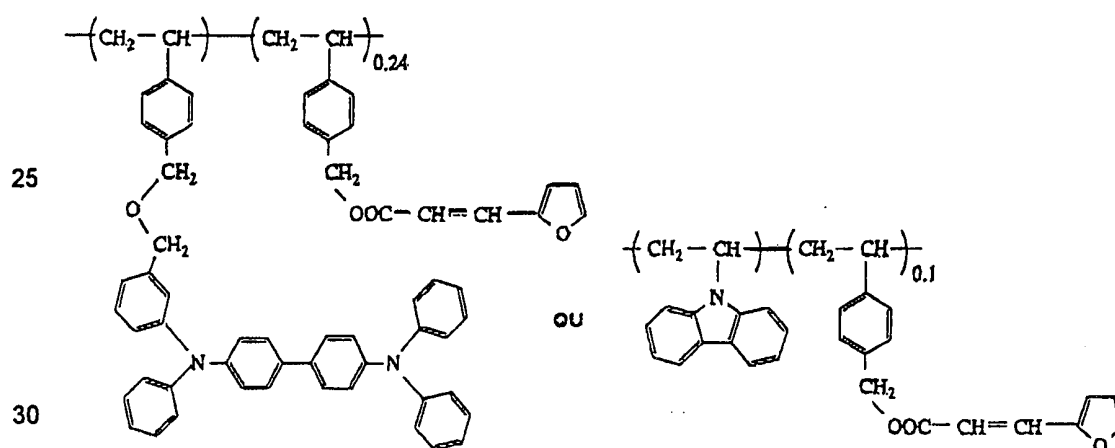
5



10

L'invention a encore pour objet une diode électroluminescente comprenant un substrat recouvert d'une anode, une première couche assurant le transport de trous, une seconde couche comprenant un copolymère électroluminescent selon l'invention ou un matériau électroluminescent comprenant ledit copolymère, une troisième couche assurant le transport d'électrons et une cathode.

Les matériaux constituant la première couche peuvent être de type polyvinylcarbazole ou de type polyméthylphénylsilane ou bien encore
20 de type copolymère réticulable de type



L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre donnée à titre non
35 limitatif et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

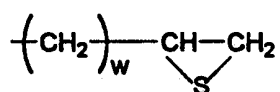
- les figures 1, 2, 3 et 4 illustrent les différentes étapes d'un procédé d'obtention d'un homopolymère selon l'invention dans lequel $x = 1$;
- les figures 5, 6, 7 illustrent les performances d'une diode électroluminescente utilisant un polymère selon l'invention en fonction de la tension de commande.

L'intérêt des polymères réticulables selon l'invention est double :

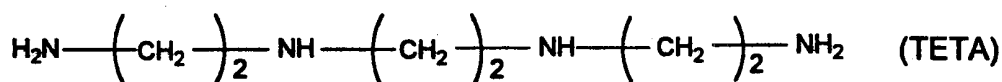
- d'une part il rend possible le dépôt par centrifugation de la couche injectrice d'électrons (ou bloqueuse de trous) sans redissolution de la couche émettrice ;
- d'autre part, il évite la cristallisation des molécules dans le temps lorsque celles-ci sont ajoutées au polymère.

Les copolymères selon l'invention peuvent avantageusement comprendre un groupement réticulable.

Lorsque le groupe réticulable est de type :

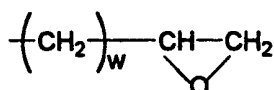


La réticulation est assurée par simple chauffage ou par ajout dans la solution d'enduction de molécules possédant plusieurs fonctions amine aliphatique comme par exemple :

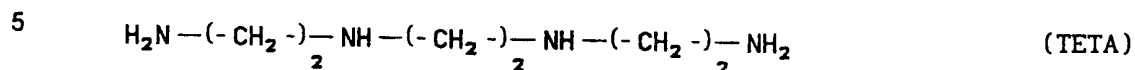


puis chauffage.

Lorsque le groupe réticulable est de type :

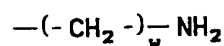


la réticulation est obtenue grâce à l'ajout dans la solution d'enduction de molécules possédant plusieurs fonctions amine aliphatique comme :

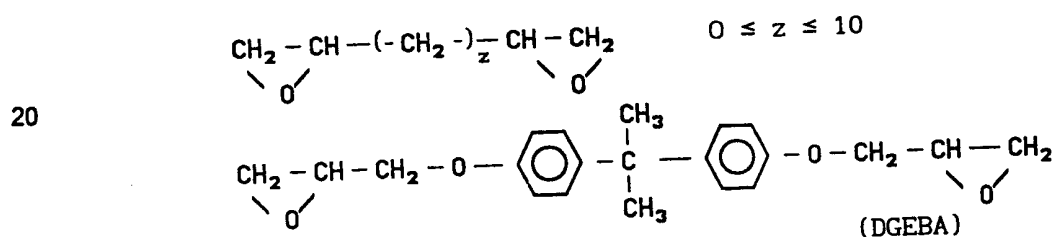


puis chauffage

Lorsque le groupe réticulable est de type :

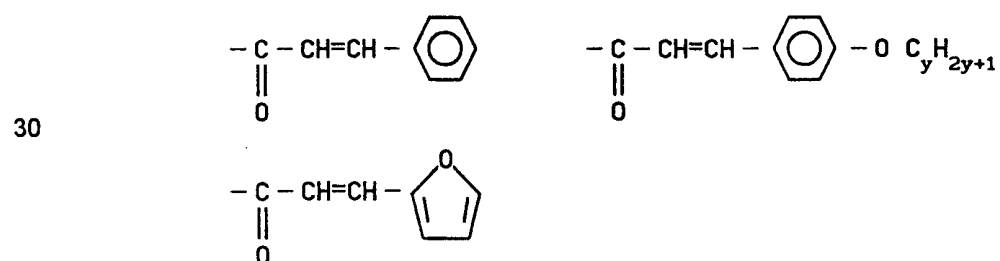


la réticulation est réalisée grâce à l'ajout dans la solution
15 d'enduction de molécules possédant plusieurs fonctions époxy comme :



25

Enfin lorsque le groupe réticulable est de type :



35

avec $1 \leq y \leq 10$

la réticulation se fait de manière photochimique en utilisant des lampes UV fluorescentes.

Nous allons décrire un exemple de procédé de synthèse conduisant à un polymère particulier pouvant être utilisé dans un matériau électroluminescent selon l'invention. Il s'agit de l'homopolymère dans lequel $x = 1$.

Ce procédé de synthèse est illustré par les figures 1 à 4.

Il comporte les étapes suivantes :

V SYNTHÈSE DE L'IMIDE

a) Synthèse

Dans un ballon rodé de 250 ml, surmonté d'un réfrigérant et d'une garde à CaCl_2 , on introduit 27.7 g de 4-bromo- 1,8-naphtalic anhydride ($M = 277 \text{ g. mol}^{-1}$; $n = 0.1 \text{ mol}$) 41 g de 2,5-di-tert-butylaniline ($M = 205 \text{ g. mol}^{-1}$; $n = 0.2 \text{ mol}$), 6.98 g d'acétate de zinc ($M = 219 \text{ g. mol}^{-1}$, $n = 32 \text{ mmol}$), et 125 ml de quinoléine distillée. Le mélange porté à reflux pendant 4 heures est ensuite refroidi à température ambiante. Il est ensuite précipité dans un grand excès d'eau permutée. L'amine restante et la quinoléine sont protonées par ajout d'une solution d'HCl diluée jusqu'à l'obtention d'un pH acide. Le précipité est essoré sous vide sur buchner. Les cristaux marron obtenus sont dissous dans du CHCl_3 sous agitation magnétique. Le tout est ensuite versé dans une ampoule à décanter. La phase organique est lavée trois fois avec une solution d'HCl diluée, puis rincée à l'eau jusqu'à pH neutre de la phase aqueuse. La phase organique est séchée sur MgSO_4 . L'imide est cristallisée dans de l'éther.

b) Purification

Le solide est purifié par chromatographie sur gel de silice avec le chloroforme comme éluant. La sortie du produit est contrôlée par CCM. Les fractions pures sont rassemblées. Le produit est cristallisé dans l'éther de pétrole. Les cristaux sont alors essorés sous vide sur buchner. L'imide est

ensuite recristallisée dans de l'éthanol anhydre sous forte agitation magnétique pendant une nuit. Les cristaux blancs sont filtrés sous vide.

c) Résultats

5

Masse = 18.50 g

Rendement = 40 %

Point de fusion = 233.18°C

10

II/ SYNTHESE DE L'ALCOOL-IMIDE

a) Synthèse

Dans un erlenmeyer de 250 ml, on place 15.04 g d'imide (M = 464
15 g.mol⁻¹ ; n = 0.032 mol), 4.85 g de 2-(méthylamino)-éthanol distillé (M = 75
g.mol⁻¹ ; n=0.065), 5.29 g de K₂CO₃ (M = 138 g.mol⁻¹ ; n = 0.038 mol) et 80
ml de HMPA distillé. Deux gouttes d'aliquat 336 sont ajoutées au mélange
placé sous agitation magnétique et portée à 80°C (bain d'huile régulé à
90°C) pendant 20 heures. L'alcool est précipité dans 250 ml d'eau distillée.
20 Le solide pâteux jaune obtenu est filtré sous vide sur buchner, puis dissous
dans du chloroforme. La phase organique est séchée sur MgSO₄.

b) Purification

25

Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice, avec
CH₂Cl₂ comme éluant. Après évaporation du solvant, on obtient une pâte
jaune-orangée qui cristallise dans 1 litre d'éther de pétrole sous agitation.
Les cristaux sont essorés sur buchner. L'alcool-imide est recristallisé dans
un cyclohexane et laissé à refroidir sous agitation pendant une nuit à
30 température ambiante. Les cristaux jaunes sont filtrés sous vide et rincés à
l'hexane avant d'être mis à l'étude.

c) Résultats

35

Masse = 9.92 g

Rendement = 67.7 %

Point de fusion = 109.67°C

III/ SYNTHESE DE L'ETHER

5

a) Synthèse

Dans un tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, d'une garde à CaCl_2 , et placé sous balayage d'azote, on met 4.32 g de NaH 60 % ($n =$
10 0.11 mol). Celui-ci est lavé trois fois au cyclohexane. 9.92 g d'alcool ($M =$
458 g.mol⁻¹ ; $n = 0.022$ mol) et 70 ml de THF distillé sont ajoutés sous
agitation magnétique, puis le mélange est agité deux heures à température
ambiante. A l'aide d'une ampoule à brome on verse goutte à goutte 3.46 g
de chlorométhylstyrène ($M = 152.5$ g.mol⁻¹ ; $n = 0.023$ mol). L'avancement
15 de la réaction est contrôlé par CCM dans du CHCl_3 . Au bout d'une demi-
heure, 1.08 g de chlorométhylstyrène ($n = 7$ mmol) sont ajoutés et le
mélange est agité pendant une nuit.

Le contenu du tricol est versé dans un bécher contenant du
méthanol afin d'éliminer l'hydruure restant. L'ajout d'un grand excès d'eau
20 sous agitation provoque une forte émulsion que l'on casse avec une petite
quantité d'HCl dilué. La pâte marron obtenue après filtration sous vide sur
buchner est redissoute dans du CH_2Cl_2 . Le tout est placé dans une ampoule
à décanter. La phase aqueuse est rincée au CH_2Cl_2 et la phase organique
est séchée sur MgSO_4 .

25

b) Purification

L'éther est purifié par chromatographie sur gel de silice avec
 CH_2Cl_2 comme éluant. La sortie du produit est contrôlée par CCM. Les
30 fractions pures sont passées à l'évaporateur rotatif et l'huile épaisse
obtenue est triturée dans de l'éther de pétrole jusqu'à sa cristallisation
totale. Le produit filtré sous vide est ensuite recristallisé dans de l'hexane,
sous agitation magnétique en chauffant un minimum pour éviter la
polymérisation. La solution est laissée une nuit au congélateur.

35

c) Résultats

Masse = 1.57 g

Rendement = 9 %

Point de fusion = 136.18 °C

IV/ POLYMERISATION**a) Synthèse**

Dans une ampoule à vide propre, sèche et munie d'un barreau aimanté, on pèse 2 mg d'azobisisobutyronitrile (AIBN), 1.33 g de monomère et 14 ml de toluène distillé. On fait le vide dans l'ampoule avant de la sceller. Le mélange est laissé pendant 24 heures dans un bain d'huile thermostaté à 60°C sous agitation magnétique. Le contenu de l'ampoule est versé goutte à goutte sous agitation dans un grand excès de méthanol. Le précipité obtenu est essoré sous vide sur buchner, rincé deux fois au méthanol, puis à l'éther et à l'hexane.

b) Purification

Le polymère est ensuite redissous sous agitation dans environ 5 ml de CH_2Cl_2 , puis précipité une nouvelle fois dans du méthanol et filtré sur buchner avant d'être placé sous vide à température ambiante pour éliminer toute trace éventuelle de solvant.

c) Résultats

Masse = 810 mg

Rendement = 61 %

T_g = 175.1°C

Réalisation d'une diode électroluminescente utilisant l'homopolymère précédemment décrit

On réalise sur un substrat une anode en oxyde d'indium et d'étain. Afin de stabiliser l'ITO, un traitement au plasma d'oxygène peut avantageusement être fait.

De plus, pour empêcher la diffusion de l'oxygène et de l'indium vers le polymère électroluminescent, on peut faire un dépôt de polymère conducteur sur l'ITO. Ce polymère peut être de type polyaniline ou polyéthylènedioxythiophène-polystyrène sulfonate.

On réalise alors le dépôt de la couche polymère injecteur de trous, de type PVK. Les conditions d'enduction peuvent typiquement être une concentration de l'ordre de 10 g/l, une vitesse d'enduction de 6000trs/min, une durée de 30 s et une accélération de 8000 trs/min/s.

On procède dans un second temps à l'enduction d'une solution contenant le polymère électroluminescent, avec une concentration de l'ordre de 20 g/l de toluène, une vitesse de 3000 trs/min durant 30 s et une accélération de 8000 trs/min/s.

On procède enfin au dépôt de la contre-électrode en calcium ou aluminium.

Les performances de la diode ainsi obtenue sont illustrées par les figures 5 à 7.

La figure 5 illustre l'évolution de la luminance et de la densité de courant en fonction du voltage appliquée. Pour une tension de 8,4 V, on obtient une luminance $L = 100 \text{ cd/m}^2$ et une densité de courant $J = 2,1 \text{ mA/cm}^2$.

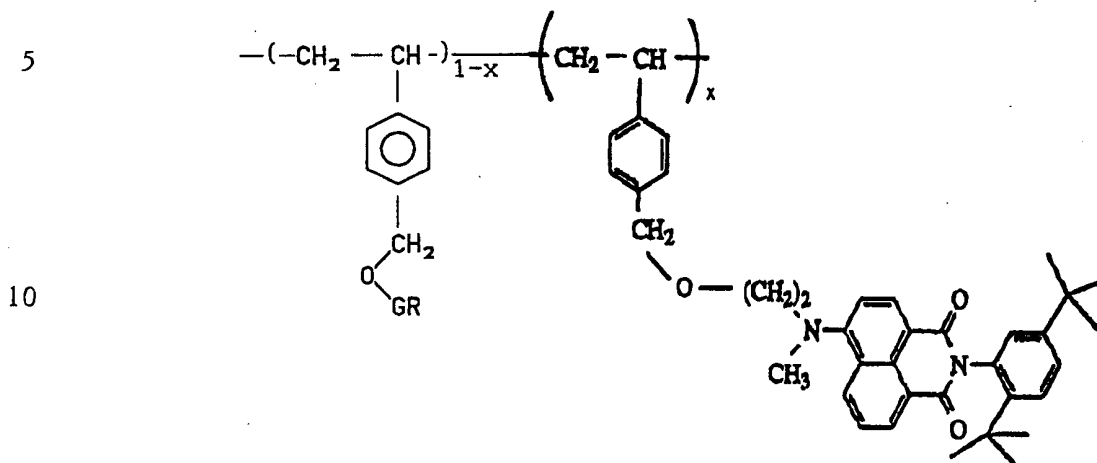
La figure 6 fournit l'évolution du rendement lumineux en fonction de la tension appliquée.

On obtient ainsi un rendement lumineux LPE : 3,4 lumens/W pour une tension de 8,4 V.

La figure 7 fournit le rendement quantique en fonction de la tension appliquée, soit un rendement EQE de 2,6 % pour une tension de 8,4 V.

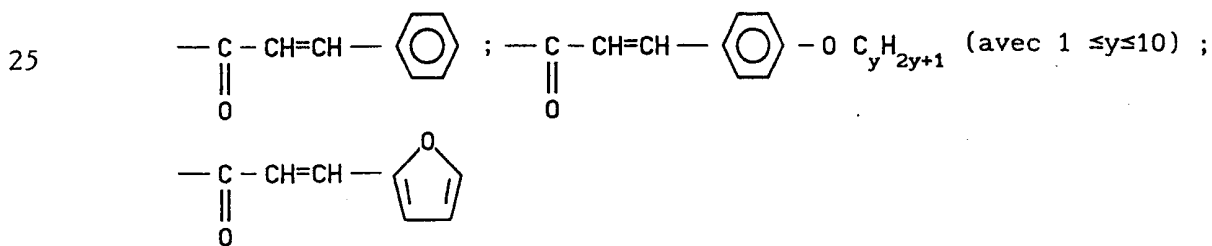
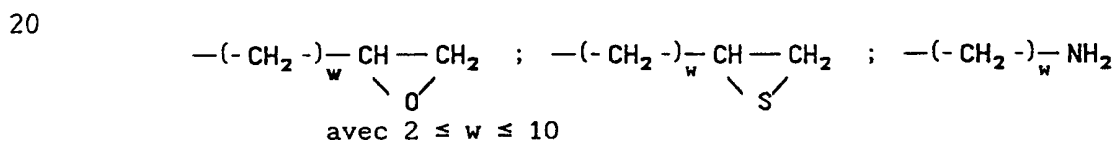
REVENDECATIONS

1. Copolymère à chaînes latérales caractérisé en ce qu'il répond à la formule chimique suivante :



avec $0 < x \leq 1$

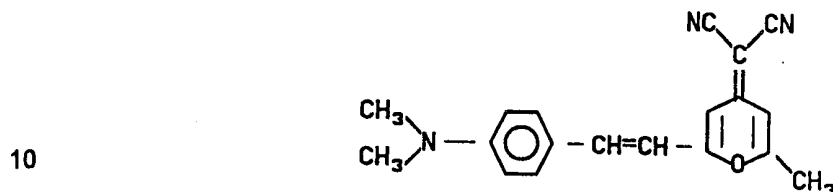
GR est un groupement réticulable de type



2. Matériau électroluminescent caractérisé en ce qu'il comprend un copolymère selon la revendication 1 et des molécules dont le spectre d'absorption recouvre au moins partiellement le spectre

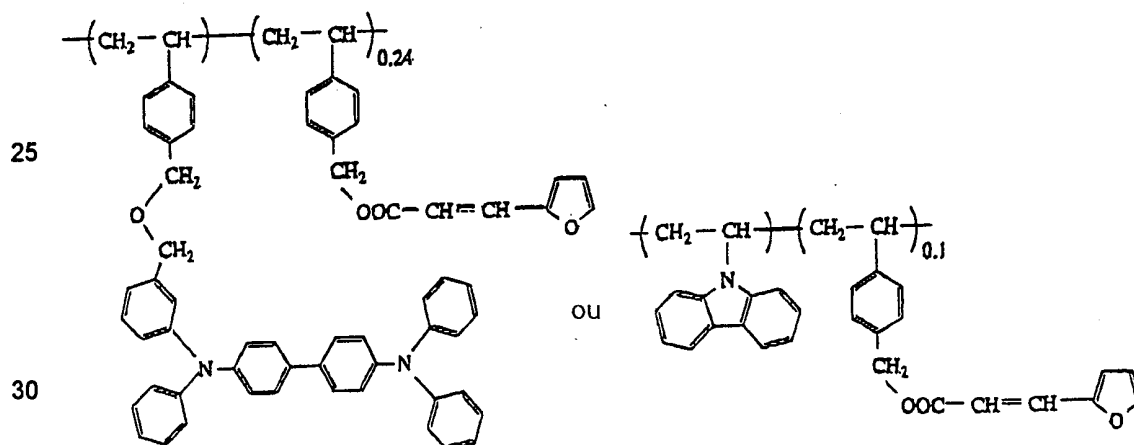
d'électroluminescence dudit copolymère et dont le spectre d'émission est situé dans des longueurs d'ondes supérieures audit spectre d'électroluminescence.

3. Matériau électroluminescent selon la revendication 2,
5 caractérisé en ce que les molécules sont de type :



4. Diode électroluminescente comprenant un substrat recouvert
d'une anode, une première couche assurant le transport de trous, une
15 seconde couche comprenant un matériau électroluminescent selon l'une des
revendications 2 ou 3, une troisième couche assurant le transport d'électrons
et une cathode.

5. Diode électroluminescente selon la revendication 4,
caractérisée en ce que le matériau de la première couche est de type
20 polyvinylcarbazole ou de type polyméthylphénylsilane ou de type



6. Diode électroluminescente selon l'une des revendications 4 ou
35 5, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une couche intermédiaire

entre l'anode et la couche de matériau électroluminescent, cette couche intermédiaire comprenant un polymère conducteur.

7. Diode électroluminescente selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'anode est en oxyde d'indium et d'étain, le polymère
- 5 conducteur étant de type polyaniline ou polyéthylènedioxythiophène-polystyrène sulfonate.

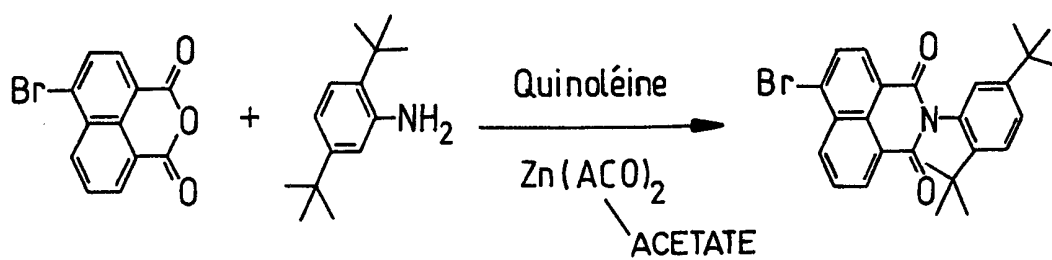


FIG.1

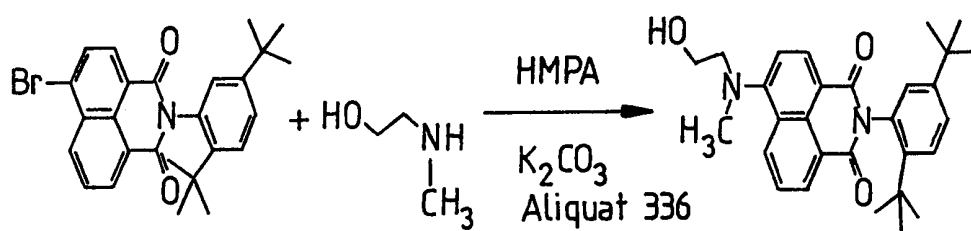


FIG.2

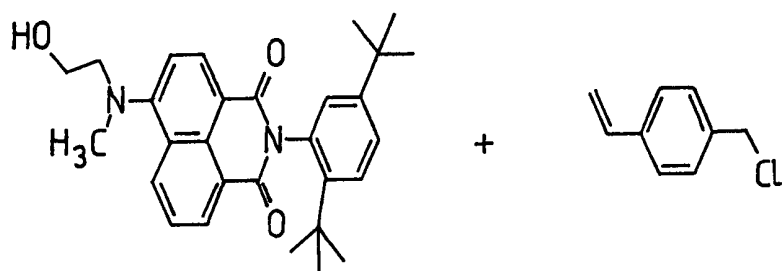


FIG.3

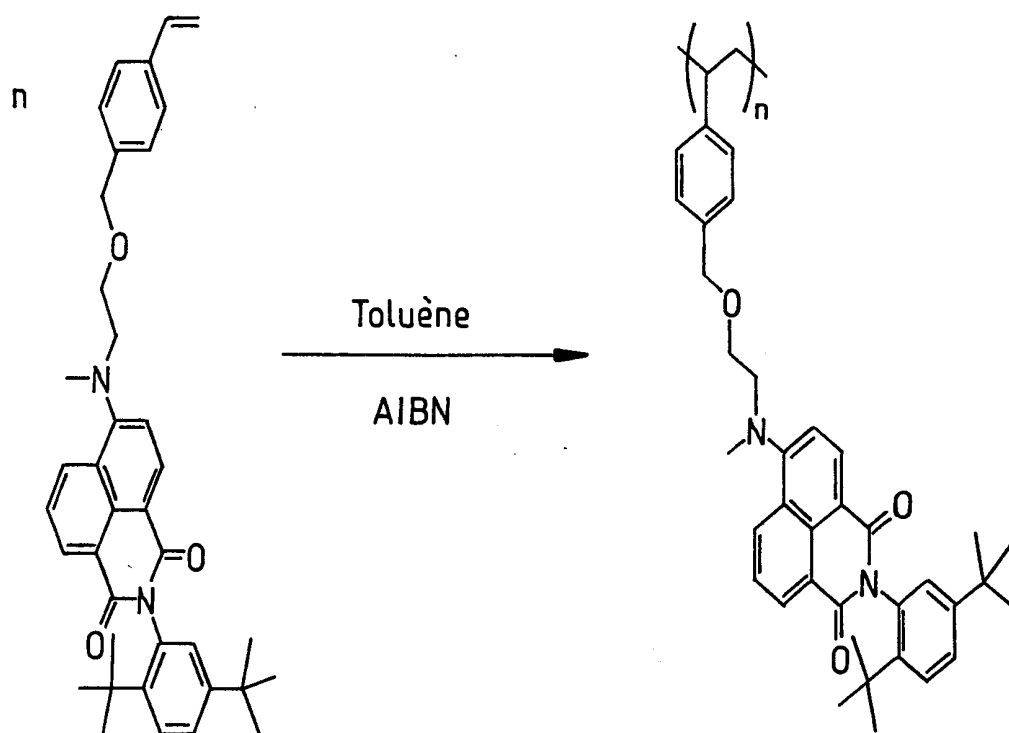


FIG.4

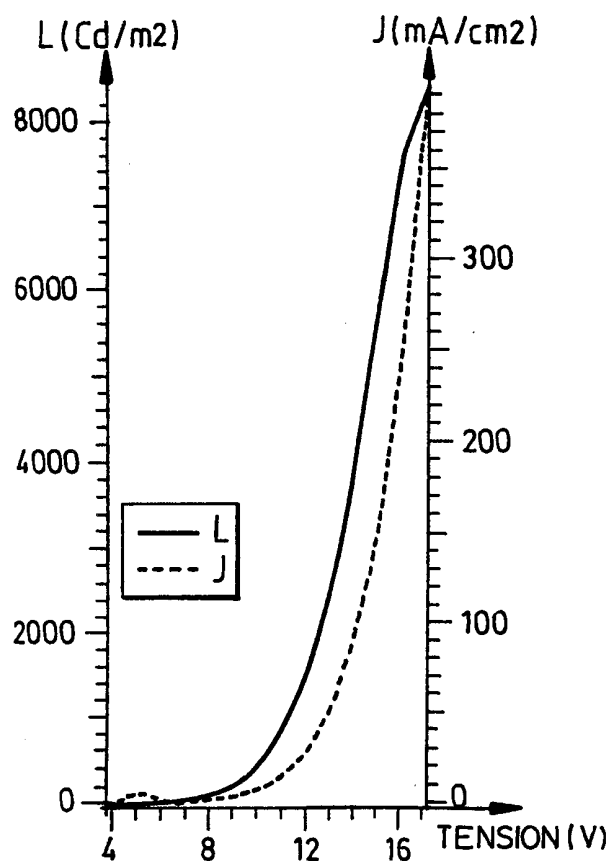


FIG.5

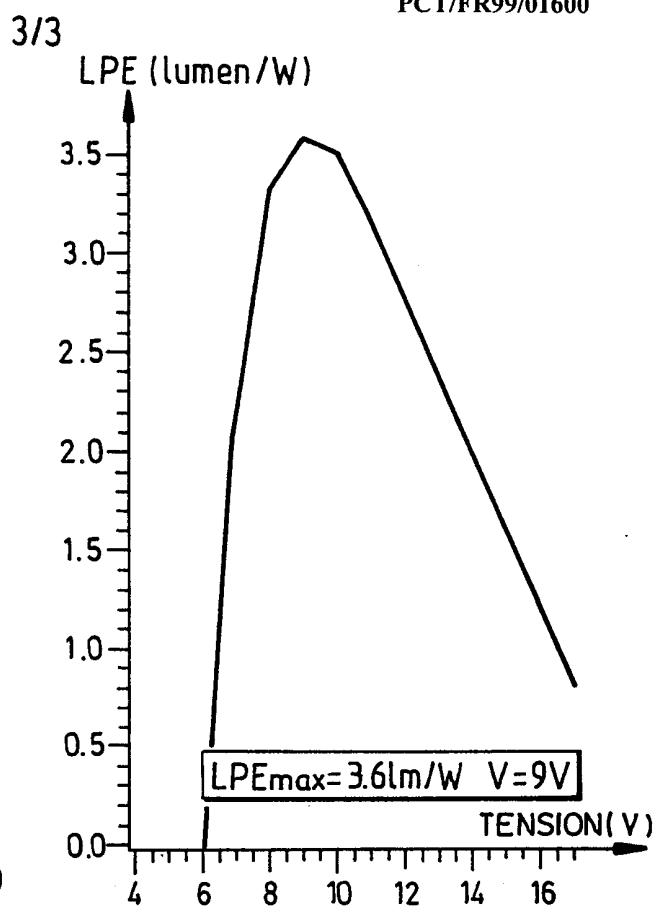


FIG.6

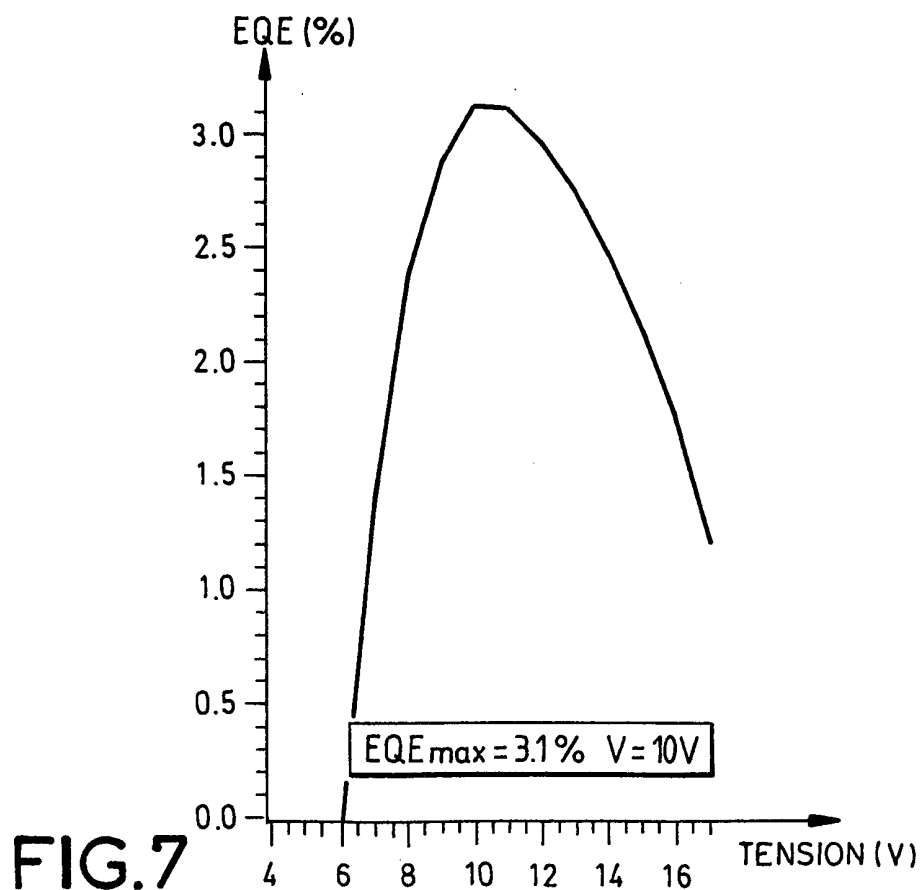


FIG.7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC/FR 99/01600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F246/00 C09K11/06 C08F12/26

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)

IPC 7 C08F C09K

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 736 061 A (THOMSON CSF S.A.) 3 January 1997 (1997-01-03) cited in the application ----	
A	DE 195 05 942 A (BAYER AG) 22 August 1996 (1996-08-22) -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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

24 September 1999

Date of mailing of the international search report

01/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PL/FR 99/01600

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2736061 A	03-01-1997	NONE	
DE 19505942 A	22-08-1996	CA 2169711 A CN 1142510 A EP 0728775 A JP 8245726 A	22-08-1996 12-02-1997 28-08-1996 24-09-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De demande internationale No

PCT/FR 99/01600

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F246/00 C09K11/06 C08F12/26

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)

CIB 7 C08F C09K

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 736 061 A (THOMSON CSF S.A.) 3 janvier 1997 (1997-01-03) cité dans la demande ---	
A	DE 195 05 942 A (BAYER AG) 22 août 1996 (1996-08-22) -----	



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

24 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/10/1999

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PLI/FR 99/01600

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2736061 A	03-01-1997	AUCUN	
DE 19505942 A	22-08-1996	CA 2169711 A	22-08-1996
		CN 1142510 A	12-02-1997
		EP 0728775 A	28-08-1996
		JP 8245726 A	24-09-1996